

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102637589 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 15

(21) 申请号 201210031292. 6

(22) 申请日 2012. 02. 13

(30) 优先权数据

2011-029884 2011. 02. 15 JP

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 小田高司 高本尚英 松村健

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 张宝荣

(51) Int. Cl.

H01L 21/312(2006. 01)

H01L 21/768(2006. 01)

G09J 7/02(2006. 01)

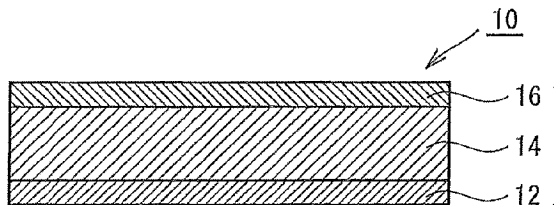
权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 2 页

(54) 发明名称

半导体装置的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种可以在抑制工序数的增加的同时、防止半导体晶片所具有的低介电常数材料层的裂纹的半导体装置的制造方法。本发明的半导体装置的制造方法具备：在形成有低介电常数材料层的带有凸点的晶片上，将依次层叠支撑基材、粘合剂层和热固性树脂层而成的保护层形成用薄膜以热固性树脂层作为贴合面贴合的工序；将支撑基材和粘合剂层从热固性树脂层上剥离的工序；加热热固性树脂层而使之固化，形成保护层的工序；以及；将带有凸点的晶片与保护层一起切片的工序。



1. 一种半导体装置的制造方法,其特征在于,具备:

在形成有低介电常数材料层的带有凸点的晶片,将依次层叠支撑基材、粘合剂层和热固性树脂层而成的保护层形成用薄膜以所述热固性树脂层为贴合面进行贴合的工序;

将所述支撑基材和所述粘合剂层,从所述热固性树脂层剥离的工序;

加热所述热固性树脂层而使之固化,形成保护层的工序;和

将所述带有凸点的晶片与保护层一起进行切片的工序。

2. 根据权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,

所述热固性树脂层的熔融粘度在所述带有凸点的晶片上贴合所述保护层形成用薄膜时的温度下为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{S}$ 以上且小于 $2 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{S}$,

所述粘合剂层的剪切弹性模量在所述带有凸点的晶片上贴合所述保护层形成用薄膜时的温度下为 $1 \times 10^3 \text{Pa}$ 以上且 $2 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,

所述热固性树脂层具有凸点高度的 0.05 ~ 0.9 倍的厚度。

半导体装置的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用了将支撑基材、粘合剂层和热固性树脂层依次层叠而成的保护层形成用薄膜的半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,随着形成于半导体芯片中的电路图案的精细化,电路之间的距离变近,因此相邻的电路间的电容增大。此外,还与之成比例地产生经电路传播的信号变慢的现象(信号延迟)。所以,提出了使用介电常数低的所谓 low-k 材料(低介电常数材料)在电路上形成低介电常数材料层来降低电路间电容的方案。

[0003] 作为上述低介电常数材料层,例如可以举出 SiO₂ 膜(介电常数 k = 4.2)、SiOF 膜(k = 3.5 ~ 3.7)、SiOC 膜(k = 2.5 ~ 2.8)等。此种低介电常数材料层例如可以在半导体晶片上利用等离子体 CVD 法形成。

[0004] 但是,如上所述的低介电常数材料层非常脆,在半导体加工过程的切片工序中会产生裂纹,有可能引起半导体元件的动作异常。所以,近年来,采取使用激光先去掉低介电常数材料层后(激光划线)用刀片等进行切片的方法(例如参照专利文献 1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特开 2010-093273 号公报

[0008] 但是,此种方法中,在进行切片时,首先进行激光划线,其后用刀片等进行切片,因此存在工序数增加的问题。另外,即使使用了激光划线,由于低介电常数材料层脆,因此无法充分地减少裂纹的产生,在这一点上有改善的余地。

发明内容

[0009] 本发明是鉴于所述问题而完成的,其目的在于,提供一种可以抑制工序数的增加的同时,防止低介电常数材料层的裂纹的半导体装置的制造方法。

[0010] 本申请发明人等为了解决上述以往的问题进行了研究,结果发现,通过在带有凸点的晶片的低介电常数材料层上形成保护层,将带有凸点的晶片与保护层一起切片,就可以在抑制工序数的增加的同时,防止低介电常数材料层的裂纹,从而完成了本发明。

[0011] 即,本发明的半导体装置的制造方法的特征在于,具备:

[0012] 在形成有低介电常数材料层的带有凸点的晶片上,将依次层叠支撑基材、粘合剂层和热固性树脂层而成的保护层形成用薄膜以所述热固性树脂层作为贴合面贴合的工序;

[0013] 将所述支撑基材和所述粘合剂层从所述热固性树脂层上剥离的工序;

[0014] 加热所述热固性树脂层而使之固化,形成保护层的工序;以及

[0015] 将所述带有凸点的晶片与保护层一起切片的工序。

[0016] 根据所述构成,由于在带有凸点的晶片的低介电常数材料层上形成有保护层,因

此低介电常数材料层由保护层加强。此外,其后,带有凸点的晶片被与保护层一起切片。其结果是,由于低介电常数材料层在由保护层加强的状态下被切片,因此可以抑制在低介电常数材料层中产生裂纹的情况。另外,由于低介电常数材料层在由保护层加强的状态下被切片,因此也可以不用预先利用激光划线等除去低介电常数材料层。其结果是,可以抑制工序数的增加。

[0017] 在所述构成中,优选所述热固性树脂层的熔融粘度在所述带有凸点的晶片上贴合所述保护层形成用薄膜时的温度下,为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{S}$ 以上且小于 $2 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{S}$,所述粘合剂层的剪切弹性模量在所述带有凸点的晶片上贴合所述保护层形成用薄膜时的温度下,为 $3 \times 10^4 \text{Pa}$ 以上且 $2 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下。如果所述热固性树脂层的熔融粘度在所述带有凸点的晶片上贴合所述保护层形成用薄膜时的温度下,为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{S}$ 以上且小于 $2 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{S}$,所述粘合剂层的剪切弹性模量在所述带有凸点的晶片上贴合所述保护层形成用薄膜时的温度下,为 $3 \times 10^4 \text{Pa}$ 以上且 $2 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下,则在带有凸点的晶片上贴合保护层形成用薄膜时,可以使凸点从热固性树脂层中突出。其结果是,可以抑制连接可靠性的降低。

[0018] 另外,由于所述热固性树脂层的熔融粘度在所述带有凸点的晶片上贴合所述保护层形成用薄膜时的温度下,为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{S}$ 以上,因此在带有凸点的晶片上贴合保护层形成用薄膜时,可以防止热固性树脂层被冲走,可以可靠地形成保护层。另外,由于所述热固性树脂层的熔融粘度在所述带有凸点的晶片上贴合所述保护层形成用薄膜时的温度下,小于 $2 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{S}$,因此可以更为可靠地使凸点从热固性树脂层中突出。

[0019] 在所述构成中,优选所述热固性树脂层具有凸点高度的 0.05 ~ 0.9 倍的厚度。如果热固性树脂层具有凸点高度的 0.05 ~ 0.9 倍的厚度,则在带有凸点的晶片上贴合保护层形成用薄膜时,可以进一步可靠地使凸点从热固性树脂层中突出。

[0020] 根据本发明,可以提供在抑制工序数的增加的同时防止低介电常数材料层的裂纹的半导体装置的制造方法。

附图说明

[0021] 图 1 是示意性地表示本实施方式的保护层形成用薄膜的一例的剖面图。

[0022] 图 2 是示意性地表示带有凸点的晶片的一例的剖面图。

[0023] 图 3 是示意性地表示本实施方式的半导体装置的制造方法的一例的剖面图。

[0024] 图 4 是示意性地表示本实施方式的半导体装置的制造方法的一例的剖面图。

[0025] 图 5 是示意性地表示本实施方式的半导体装置的制造方法的一例的剖面图。

[0026] 图 6 是示意性地表示本实施方式的半导体装置的制造方法的一例的剖面图。

[0027] 符号说明：

[0028] 2 半导体晶片，

[0029] 3 带有凸点的晶片，

[0030] 5 半导体芯片，

[0031] 6 被粘附体，

[0032] 10 保护层形成用薄膜，

[0033] 12 支撑基材，

[0034] 14 粘合剂层，

- [0035] 16 热固性树脂层,
- [0036] 17 保护层,
- [0037] 22 切片刀片,
- [0038] 41 低介电常数材料层,
- [0039] 51 凸点。

具体实施方式

[0040] 对于本发明的实施方式,在参照附图的同时进行说明,然而本发明并不限于这些例子。而且,在附图中,省略说明中不需要的部分,另外,为了使说明容易而有加以放大或缩小等图示的部分。下面首先对本实施方式的保护层形成用薄膜进行说明。图 1 是示意性地表示本实施方式的保护层形成用薄膜的一例的剖面图。

[0041] (保护层形成用薄膜)

[0042] 如图 1 所示,保护层形成用薄膜 10 具有将支撑基材 12、粘合剂层 14 和热固性树脂层 16 依次层叠而成的构成。而且,热固性树脂层 16 的表面在贴附于晶片上之前的期间,也可以由隔膜等保护。

[0043] 这里,对保护层形成用薄膜 10 所被贴附的带有凸点的晶片进行说明。图 2 是示意性地表示带有凸点的晶片的一例的剖面图。如图 2 所示,带有凸点的晶片 3 具有半导体晶片 2 和形成于半导体晶片 2 的电路面侧的凸点 51。另外,带有凸点的晶片 3 在半导体晶片 2 的电路面侧具有低介电常数材料层 41。

[0044] 作为半导体晶片 2,只要是公知以及惯用的半导体晶片,就没有特别限制,可以从各种原材料的半导体晶片中适当地选择使用。本发明中,作为合适的半导体晶片,可以使用硅晶片。作为半导体晶片 2 的厚度,例如可以使用 $10 \sim 800 \mu\text{m}$ 的厚度,尤其可以使用 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 的厚度。作为凸点 51 的高度,例如使用 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 的高度,尤其是通常使用 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的高度。

[0045] 作为低介电常数材料层 41,可以使用介电常数低的所谓 low-k 材料来形成,例如可以举出 SiO_2 膜(介电常数 $k = 4.2$)、 SiOF 膜($k = 3.5 \sim 3.7$)、 SiOC 膜($k = 2.5 \sim 2.8$)等。低介电常数材料层 41 可以在半导体晶片 2 上利用等离子体 CVD 法等形式。

[0046] 对于构成保护层形成用薄膜 10(参照图 1)的热固性树脂层 16 的熔融粘度,在带有凸点的晶片 3 上贴合保护层形成用薄膜 10 时的温度下,优选为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上且小于 $2 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$,更优选为 $1 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上且小于 $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。由于热固性树脂层 16 的熔融粘度在带有凸点的晶片 3 上贴合保护层形成用薄膜 10 时的温度下为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上,因此在带有凸点的晶片 3 上贴合保护层形成用薄膜 10 时,可以防止热固性树脂层 6 被冲走,从而可以可靠地形成保护层 17(参照图 4)。另外,由于热固性树脂层 16 的熔融粘度在带有凸点的晶片 3 上贴合保护层形成用薄膜 10 时的温度下小于 $2 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$,因此可以更为可靠地使凸点从热固性树脂层 16 中突出。热固性树脂层 16 的熔融粘度可以利用热固性树脂的配合比等来控制。

[0047] 热固性树脂层的熔融粘度是使用流变仪(HAAKE 公司制、RS-1)利用平行板法测定出的值。更具体来说,是在间隙 $100 \mu\text{m}$ 、旋转锥直径 20mm 、转速 10s^{-1} 的条件下,在室温到 250°C 的范围中进行测定时的值。

[0048] 对于构成保护层形成用薄膜 10(参照图 1)的粘合剂层 14 的剪切弹性模量,在带有凸点的晶片 3 上贴合保护层形成用薄膜 10 时的温度下,优选为 $1 \times 10^3 \text{Pa}$ 以上 $2 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下,更优选为 $1 \times 10^4 \text{Pa}$ 以上 $2 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下。如果热固性树脂层 16 的熔融粘度在带有凸点的晶片 3 上贴合保护层形成用薄膜 10 时的温度下,为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上且小于 $2 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$,粘合剂层 14 的剪切弹性模量在带有凸点的晶片 3 上贴合保护层形成用薄膜 10 时的温度下为 $3 \times 10^4 \text{Pa}$ 以上 $2 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下,则可以在带有凸点的晶片上贴合保护层形成用薄膜时,使凸点从热固性树脂层中突出。其结果是,可以抑制连接可靠性的降低。粘合剂层的剪切弹性模量可以利用实施例记载的方法来测定。

[0049] (热固性树脂层)

[0050] 热固性树脂层 16 被贴附在带有凸点的晶片 3 的形成有凸点 51 的一面,用于在研削带有凸点的晶片 3 的背面时保持、固定带有凸点的晶片 3。另外,热固性树脂层 16 在贴合在带有凸点的晶片 3 上后被热固化,形成保护层 17。在对带有凸点的晶片 3 进行切片时,保护层 17 具有保护低介电常数材料层 41 的功能。

[0051] 热固性树脂层 16 具有薄膜状的形态。热固性树脂层 16 通常来说在作为产品的保护层形成用薄膜 10 的形态下,是未固化状态(包括半固化状态),在贴附在带有凸点的晶片 3(参照图 2)上后被热固化(详情后述)。

[0052] 热固性树脂层 16 可以利用至少含有热固性树脂的树脂组合物来构成。所述树脂组合物也可以含有热塑性树脂。

[0053] 作为所述热固性树脂,除了环氧树脂、酚醛树脂以外,还可以举出氨基树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、硅酮树脂、热固化性聚酰亚胺树脂等。热固性树脂既可以单独使用,也可以并用 2 种以上。作为热固性树脂,特别合适的是腐蚀半导体元件的离子性杂质等含量少的环氧树脂。另外,作为合适的环氧树脂的固化剂,可以使用酚醛树脂。

[0054] 作为环氧树脂,没有特别限定,例如可以使用双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、溴化双酚 A 型环氧树脂、氢化双酚 A 型环氧树脂、双酚 AF 型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘型环氧树脂、茛型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂、三羟基苯基甲烷型环氧树脂、四羟基苯基乙烷型环氧树脂等二官能环氧树脂或多官能环氧树脂、或者乙内酰胺型环氧树脂、三缩水甘油基异氰尿酸酯型环氧树脂或者缩水甘油基胺型环氧树脂等环氧树脂。

[0055] 作为环氧树脂,在所述例示当中,特别优选萘型环氧树脂、三羟基苯基甲烷型环氧树脂。从回流时的耐热性的观点考虑,适合使用这些环氧树脂。

[0056] 所述环氧树脂优选环氧当量为 $150 \sim 1000 \text{g/eq}$ 的,更优选 $150 \sim 400 \text{g/eq}$ 的。通过将所述环氧树脂的环氧当量设为 $150 \sim 400 \text{g/eq}$,可以进一步提高耐热性。

[0057] 此外,所述酚醛树脂是作为所述环氧树脂的固化剂发挥作用的物质,例如可以举出苯酚酚醛清漆树脂、苯酚芳烷基树脂、甲酚酚醛清漆树脂、叔丁酚酚醛清漆树脂、壬基酚酚醛清漆树脂等酚醛清漆型酚醛树脂、甲酚型酚醛树脂、聚对氧基苯乙烯等聚氧基苯乙烯等。酚醛树脂既可以单独使用,也可以并用 2 种以上。在这些酚醛树脂当中,从耐热性的观点考虑,适合使用苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、苯酚芳烷基树脂。

[0058] 从耐热性、高温时的应力松弛性考虑,所述酚醛树脂优选苯酚当量为 $90 \sim 300 \text{g/eq}$ 的,更优选 $100 \sim 270 \text{g/eq}$ 的,进一步优选 $150 \sim 250 \text{g/eq}$ 的。

[0059] 对于环氧树脂与酚醛树脂的配合比例,例如适合以在所述环氧树脂成分中的每 1 当量环氧基中酚醛树脂中的羟基为 0.5 当量~ 2.0 当量的方式配合。更适合的比例是 0.8 当量~ 1.2 当量。即因为,如果两者的配合比例脱离所述范围,则不会进行充分的固化反应,环氧树脂固化物的特性容易劣化。

[0060] 本发明中,也可以使用环氧树脂与酚醛树脂的热固化促进催化剂。作为热固化促进催化剂,没有特别限制,可以从公知的热固化促进催化剂中适当地选择使用。热固化促进催化剂既可以单独使用,也可以组合使用 2 种以上。作为热固化促进催化剂,例如可以使用胺系固化促进剂、磷系固化促进剂、咪唑系固化促进剂、硼系固化促进剂、磷-硼系固化促进剂等。

[0061] 作为所述胺系固化促进剂,没有特别限定,例如可以举出单乙醇胺三氟硼酸酯(Stella-Chemifa(株)制)、双氰胺(Nacalai Tesque(株)制)等。

[0062] 作为所述磷系固化促进剂,没有特别限定,例如可以举出三苯基膦、三丁基膦、三(对甲基苯基)膦、三(壬基苯基)膦、二苯基甲苯基膦等三有机膦、四苯基溴化磷(商品名;TPP-PB)、甲基三苯基磷(商品名;TPP-MB)、甲基三苯基氯化磷(商品名;TPP-MC)、甲氧基甲基三苯基磷(商品名;TPP-MOC)、苄基三苯基氯化磷(商品名;TPP-ZC)等(都是北兴化学(株)制)。另外,作为所述三苯基膦系化合物,优选相对于环氧树脂实质上显示出非溶解性的化合物。如果相对于环氧树脂为非溶解性,则可以抑制热固化过度地进行。作为具有三苯基膦结构、并且相对于环氧树脂实质上显示出非溶解性的热固化催化剂,例如可以例示出甲基三苯基磷(商品名;TPP-MB)等。而且,所述的所谓“非溶解性”是指,包含三苯基膦系化合物的热固化催化剂相对于包含环氧树脂的溶剂是不溶性的,更具体来说,是指在温度 10~40°C 的范围中不会溶解 10 重量%以上。

[0063] 作为所述咪唑系固化促进剂,可以举出 2-甲基咪唑(商品名;2MZ)、2-十一烷基咪唑(商品名;C11-Z)、2-十七烷基咪唑(商品名;C17Z)、1,2-二甲基咪唑(商品名;1.2DMZ)、2-乙基-4-甲基咪唑(商品名;2E4MZ)、2-苯基咪唑(商品名;2PZ)、2-苯基-4-甲基咪唑(商品名;2P4MZ)、1-苄基-2-甲基咪唑(商品名;1B2MZ)、1-苄基-2-苯基咪唑(商品名;1B2PZ)、1-氰基乙基-2-甲基咪唑(商品名;2MZ-CN)、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑(商品名;C11Z-CN)、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸盐(商品名;2PZCNS-PW)、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪(商品名;2MZ-A)、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪(商品名;C11Z-A)、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪(商品名;2E4MZ-A)、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪异氰尿酸加成物(商品名;2MA-OK)、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑(商品名;2PHZ-PW)、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑(商品名;2P4MHZ-PW)等(都是四国化成工业(株)制)。

[0064] 作为所述硼系固化促进剂,没有特别限定,例如可以举出三氯硼烷等。

[0065] 作为所述磷-硼系固化促进剂,没有特别限定,例如可以举出四苯基磷四苯基硼酸盐(商品名;TPP-K)、四苯基磷四对甲苯基硼酸盐(商品名;TPP-MK)、苄基三苯基磷四苯基硼酸盐(商品名;TPP-ZK)、三苯基膦三苯基硼烷(商品名;TPP-S)等(都是北兴化学(株)制)。

[0066] 所述热固化促进催化剂的比例相对于热固性树脂总量优选为 0.01 重量%以上 10

重量%以下。通过将热固化促进催化剂的比例设为 0.01 重量%以上,可以使固化充分。另外,通过将热固化促进催化剂的比例设为 10 重量%以下,可以降低制造成本。热固化促进催化剂的所述比例相对于热固性树脂总量更优选为 0.1 重量%以上 5 重量%以下,进一步优选为 0.3 重量%以上 3 重量%以下。

[0067] 为了提高热固性树脂层 16 相对于带有凸点的晶片 3 在高温下的粘接特性、实现耐热性的改善,也可以将热固性树脂层 16 预先在一定程度上交联。在制作时,可以通过作为交联剂添加与聚合物的分子链末端的官能团等反应的多官能性化合物来交联。

[0068] 作为所述交联剂,没有特别限制,可以使用公知的交联剂。具体来说,例如可以举出异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、密胺系交联剂、过氧化物系交联剂,此外还可以举出尿素系交联剂、金属醇盐系交联剂、金属螯合物系交联剂、金属盐系交联剂、碳二亚胺系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、胺系交联剂等。作为交联剂,优选异氰酸酯系交联剂或环氧系交联剂。另外,所述交联剂既可以单独使用,也可以组合使用 2 种以上。

[0069] 作为所述异氰酸酯系交联剂,例如可以举出 1,2-亚乙基二异氰酸酯、1,4-亚丁基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯等低级脂肪族聚异氰酸酯类;环亚戊基二异氰酸酯、环亚己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯等脂环族聚异氰酸酯类;2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯等芳香族聚异氰酸酯类等,此外,还可以使用三羟甲基丙烷/甲苯二异氰酸酯三聚体加成物[日本聚氨酯工业(株)制、商品名“Coronate L”]、三羟甲基丙烷/六亚甲基二异氰酸酯三聚体加成物[日本聚氨酯工业(株)制、商品名“Coronate HL”]等。另外,作为所述环氧系交联剂,例如可以举出 N,N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺、二缩水甘油基苯胺、1,3-双(N,N-缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、新戊二醇二缩水甘油基醚、乙二醇二缩水甘油基醚、丙二醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚、山梨醇多缩水甘油基醚、丙三醇多缩水甘油基醚、季戊四醇多缩水甘油基醚、聚丙三醇多缩水甘油基醚、脱水山梨醇多缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷多缩水甘油基醚、己二酸二缩水甘油基酯、邻苯二甲酸二缩水甘油基酯、三缩水甘油基-三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯、间苯二酚二缩水甘油基醚、双酚-S-二缩水甘油基醚,此外还可以举出在分子内具有 2 个以上环氧基的环氧系树脂等。

[0070] 而且,交联剂的使用量没有特别限制,可以根据使之交联的程度适当地选择。具体来说,作为交联剂的使用量,例如相对于聚合物成分(特别是具有分子链末端的官能团的聚合物)100 重量份,通常来说优选设为 7 重量份以下(例如 0.05 重量份~7 重量份)。通过将交联剂的使用量相对于聚合物成分 100 重量份设为 7 重量份以下,就可以抑制粘接力的降低。而且,从提高凝集力的观点考虑,交联剂的使用量优选相对于聚合物成分 100 重量份为 0.05 重量份以上。

[0071] 而且,本发明中,也可以代替交联剂,或者在使用交联剂的同时,利用电子束或紫外线等的照射实施交联处理。

[0072] 作为所述热塑性树脂,例如可以举出天然橡胶、丁基橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、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、

丙烯酸树脂、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)或PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)等饱和聚酯树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、或者氟树脂等。热塑性树脂既可以单独使用,也可以并用2种以上。在这些热塑性树脂当中,特别优选离子性杂质少、耐热性高、可以确保半导体元件的可靠性的丙烯酸树脂。

[0073] 作为所述丙烯酸树脂,没有特别限定,可以举出以具有碳数30以下(优选碳数4~18、更优选碳数6~10、特别优选碳数8或9)的直链或者支链的烷基的丙烯酸或者甲基丙烯酸的酯的1种或2种以上作为成分的聚合物等。即,本发明中,所谓丙烯酸树脂也包括甲基丙烯酸树脂的广义的意味。作为所述烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、异辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基(月桂基)、十三烷基、十四烷基、硬脂基、十八烷基等。

[0074] 另外,作为用于形成所述丙烯酸树脂的其他的单体(烷基的碳数为30以下的丙烯酸或者甲基丙烯酸的烷基酯以外的单体),没有特别限定,例如可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羧基乙酯、丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸或巴豆酸等各种含有羧基的单体、马来酸酐或衣康酸酐等各种酸酐单体、(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4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸10-羟基癸酯、(甲基)丙烯酸12-羟基月桂酯或(4-羟基甲基环己基)-甲基丙烯酸酯等各种含有羟基的单体、苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰胺丙磺酸、磺丙基(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰基氧基萘磺酸等各种含有磺酸基的单体、或者2-羟基乙基丙烯酰基磷酸酯等各种含有磷酸基的单体等。而且,所谓(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸,本发明的所谓(甲基)全是相同的意味。

[0075] 在热固性树脂层16中,根据需要可以适当地配合其他的添加剂。作为其他的添加剂,例如可以举出填充剂(filler)、阻燃剂、硅烷偶联剂、离子捕获剂,此外还可以举出增容剂、防老化剂、防氧化剂、表面活性剂等。

[0076] 作为所述填充剂,无论是无机填充剂、有机填充剂的哪种都可以,然而优选无机填充剂。利用无机填充剂等填充剂的配合,可以实现热应力的耐受性提高。作为所述无机填充剂,例如可以举出二氧化硅、粘土、石膏、碳酸钙、硫酸钡、氧化铝、氧化铍、碳化硅、氮化硅等陶瓷类、铝、铜、银、金、镍、铬、铅、锡、锌、钡、焊锡等金属、或者合金类、以及包含碳等的各种无机粉末等。填充剂既可以单独使用,也可以并用2种以上。作为填充剂,尤其优选二氧化硅,特别优选熔融二氧化硅。而且,无机填充剂的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ 的范围内。无机填充剂的平均粒径例如可以利用激光衍射型粒度分布测定装置来测定。

[0077] 所述填充剂(特别是无机填充剂)的配合量相对于有机树脂成分100重量份优选为80重量份以下(0重量份~80重量份),特别优选为0重量份~70重量份。

[0078] 另外,作为所述阻燃剂,例如可以举出三氧化铋、五氧化铋、溴化环氧树脂等。阻燃剂既可以单独使用,也可以并用2种以上。作为所述硅烷偶联剂,例如可以举出 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 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等。硅烷偶联剂既可以单独使用,也可以并用2种以上。作为所述离子捕获剂,例如可以举出水滑石类、氢氧化铋等。离子捕获剂既可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0079] 热固性树脂层 16 例如可以利用如下的惯用的方法来形成,即,将环氧树脂等热固性树脂、根据需要使用的丙烯酸树脂等热塑性树脂、根据需要使用的溶剂和其他添加剂等混合而制备树脂组合物,制成薄膜状的层。

[0080] 具体来说,例如可以利用将所述树脂组合物涂布于粘合剂层 14 上的方法、在恰当的隔膜(剥离纸等)上涂布所述树脂组合物而形成树脂层并将其转印(转移)到粘合剂层 14 上的方法来形成薄膜状的热固性树脂层 16。而且,所述树脂组合物既可以是溶液,也可以是分散液。

[0081] 本发明中,由于热固性树脂层是利用含有热固性树脂的树脂组合物形成的薄膜状物,因此可以有效地发挥针对带有凸点的晶片 3 的密合性。

[0082] 对于热固性树脂层 16 的厚度(层叠薄膜的情况下是总厚度),只要在贴合到带有凸点的晶片 3 上时,可以将凸点 51 突出即可,优选为 $2\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$,更优选为 $2\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$,进一步优选为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

[0083] 另外,热固性树脂层 16 优选具有凸点 51 的高度的 $0.05 \sim 0.9$ 倍的厚度,更优选具有 $0.05 \sim 0.7$ 倍的厚度。如果热固性树脂层 16 具有凸点 51 的高度的 $0.05 \sim 0.9$ 倍的厚度,则在带有凸点的晶片 3 上贴合保护层形成用薄膜 10 时,可以使凸点 51 从热固性树脂层 16 中可靠地突出。

[0084] 优选将热固性树脂层 16 的表面利用隔膜(剥离衬里)保护(未图示)。隔膜具有作为在用于实用之前保护热固性树脂层 16 的保护材料的功能。另外,隔膜可以作为向粘合剂层 14 上转印热固性树脂层 16 时的支撑基材使用。隔膜在向保护层形成用薄膜 10 上贴附带有凸点的晶片 3 时被剥离。作为隔膜,也可以使用聚乙烯、聚丙烯、或利用氟系剥离剂、长链烷基丙烯酸酯系剥离剂等剥离剂进行了表面涂覆的塑料薄膜(聚对苯二甲酸乙二醇酯等)或纸等。而且,隔膜可以利用以往公知的方法形成。另外,隔膜的厚度等也没有特别限制。

[0085] (粘合剂层)

[0086] 作为粘合剂层 14 的形成中所用的粘合剂没有特别限制,例如可以使用丙烯酸系粘合剂、橡胶系粘合剂等普通的压敏性粘合剂。作为所述压敏性粘合剂,从半导体晶片或玻璃等忌避污染的电子部件的借助超纯水或醇等有机溶剂的洁净清洗性等方面考虑,优选以丙烯酸系聚合物作为基质聚合物的丙烯酸系粘合剂。

[0087] 作为所述丙烯酸系聚合物,例如可以举出将(甲基)丙烯酸烷基酯(例如甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯、异丁酯、仲丁酯、叔丁酯、戊酯、异戊酯、己酯、庚酯、辛酯、2-乙基己酯、异辛酯、壬酯、癸酯、异癸酯、十一烷基酯、十二烷基酯、十三烷基酯、十四烷基酯、十六烷基酯、十八烷基酯、二十烷基酯等烷基的碳数 $1 \sim 30$ 、特别优选碳数 $4 \sim 18$ 的直链状或者支链状的烷基酯等)以及(甲基)丙烯酸环烷基酯(例如环戊酯、环己酯等)的 1 种或者 2 种以上作为单体成分使用的丙烯酸系聚合物等。而且,所谓(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯,本发明的所谓(甲基)全是相同的意味。

[0088] 出于对凝聚力、耐热性等的改性的目的,所述丙烯酸系聚合物根据需要也可以含有与能够同所述(甲基)丙烯酸烷基酯或者环烷基酯共重的其他单体成分对应的单元。作为此种单体成分,例如可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸等含有羧基的单体;马来酸酐、衣康酸酐等

酸酐单体；(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 4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸 8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸 10-羟基癸酯、(甲基)丙烯酸 12-羟基月桂酯、(4-羟基甲基环己基)甲基(甲基)丙烯酸酯等含有羟基的单体；苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰胺丙磺酸、磺丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰基氧基萘磺酸等含有磺酸基的单体；2-羟基乙基丙烯酰基磷酸酯等含有磷酸基的单体；丙烯酰胺、丙烯腈等。这些可以共聚的单体成分可以使用 1 种或者 2 种以上。这些可以共聚的单体的使用量优选为全部单体成分的 40 重量%以下。

[0089] 此外,为了使所述丙烯酸系聚合物交联,也可以将多官能性单体等根据需要作为共聚单体成分含有。作为此种多官能性单体,例如可以举出己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧基(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。这些多官能性单体也可以使用 1 种或者 2 种以上。对于多官能性单体的使用量,从粘附特性等方面考虑,优选为全部单体成分的 30 重量%以下。

[0090] 所述丙烯酸系聚合物可以通过将单一单体或者 2 种以上的单体混合物加以聚合而得到。聚合可以用溶液聚合、乳化聚合、整体聚合、悬浊聚合等任意一种方式来进行。从防止对洁净的被粘附体的污染等方面考虑,优选低分子量物质的含量小。从这一点考虑,丙烯酸系聚合物的数均分子量优选为 30 万以上,更优选为 40 万~150 万左右。

[0091] 另外,在所述粘合剂中,为了提高作为基质聚合物的丙烯酸系聚合物等的数均分子量,也可以适当地采用外部交联剂。作为外部交联方法的具体的途径,可以举出添加聚异氰酸酯化合物、环氧化合物、氮丙啶化合物、密胺系交联剂等所谓交联剂并使之反应的方法。在使用外部交联剂的情况下,其使用量由与应该交联的基质聚合物的平衡、以及作为粘合剂的使用用途来恰当地决定。一般来说,相对于所述基质聚合物 100 重量份,优选配合 5 重量份左右以下,更优选配合 0.1~5 重量份。此外,在粘合剂中,根据需要,除了所述成分以外,还可以使用以往公知的各种增粘剂、防老化剂等添加剂。

[0092] 另外,粘合剂层 14 可以利用紫外线固化型粘合剂来形成。紫外线固化型粘合剂可以利用紫外线的照射使交联度增大而很容易地降低其粘合力。所以,在利用紫外线固化型粘合剂形成粘合剂层 14 的情况下,可以通过在带有凸点的晶片 3 上贴合保护层形成用薄膜 10 后,利用紫外线的照射使粘合力降低,而将支撑基材 12 和粘合剂层 15 从热固性树脂层 16 上剥离。

[0093] 所述紫外线的照射例如优选以 $10 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线照射累计光量来进行,更优选设为 $100 \sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。通过将紫外线照射累计光量设为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上,就可以使粘合剂层 14 没有不足地固化,可以防止与热固性树脂层 16 的过度的密合。其结果是,可以在粘合剂层 14 与热固性树脂层 16 的界面中良好地剥离。另外,可以防止在热固性树脂层 16 上附着粘合剂层 14 的粘合剂(所谓的胶痕)。另一方面,通过将紫外线照射累计光量设为 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下,可以防止由放热造成的薄膜劣化。

[0094] 所述紫外线固化型粘合剂可以没有特别限制地使用具有碳-碳双键等紫外线固

化性的官能团并且显示出粘合性的材料。作为紫外线固化型粘合剂,例如可以例示出向所述丙烯酸系粘合剂、橡胶系粘合剂等普通的压敏性粘合剂中配合了紫外线固化性的单体成分或低聚物成分而得的添加型的紫外线固化型粘合剂。

[0095] 作为所配合的所述紫外线固化性的单体成分,例如可以举出氨基甲酸酯低聚物、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(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)丙烯酸酯等。另外,紫外线固化性的低聚物成分可以举出氨基甲酸酯系、聚醚系、聚酯系、聚碳酸酯系、聚丁二烯系等各种低聚物,其分子量为 100 ~ 30000 左右的范围的物质是恰当的。尤其是,为了提高凸点的前端突出性,优选含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。紫外线固化性的单体成分或低聚物成分的配合量可以根据所述粘合剂层的种类,恰当地决定为能够降低粘合剂层的粘合力的量。一般来说,相对于构成粘合剂的丙烯酸系聚合物等基质聚合物 100 重量份,例如为 5 ~ 500 重量份,优选为 40 ~ 150 重量份左右。

[0096] 另外,作为紫外线固化型粘合剂,除了所述说明的添加型的紫外线固化型粘合剂以外,作为基质聚合物,还可以举出使用了在聚合物侧链或者主链中或者在主链末端具有碳-碳双键的内在型的紫外线固化型粘合剂。内在型的紫外线固化型粘合剂不需要含有属于低分子量成分的低聚物成分等,或者大多数不含有,因此不会有随时间推移低聚物成分等在粘合剂中移动的情况,可以形成稳定的层结构的粘合剂层,因而优选。

[0097] 所述具有碳-碳双键的基质聚合物可以没有特别限制地使用具有碳-碳双键并且具有粘合性的聚合物。作为此种基质聚合物,优选以丙烯酸系聚合物作为基本骨架的聚合物。作为丙烯酸系聚合物的基本骨架,可以举出所述例示出的丙烯酸系聚合物。

[0098] 向所述丙烯酸系聚合物中的碳-碳双键的导入法没有特别限制,可以采用各种方法,而将碳-碳双键向聚合物侧链中导入的做法分子设计十分容易。例如可以举出如下的方法,即,在预先向丙烯酸系聚合物上共聚具有官能团的单体后,使具有能够与该官能团反应的官能团及碳-碳双键的化合物在维持碳-碳双键的紫外线固化性的同时进行缩聚或加成反应。

[0099] 作为这些官能团的搭配的例子,可以举出羧酸基与环氧基、羧酸基与氮丙啶基、羟基与异氰酸酯基等。在这些官能团的搭配当中,从追随反应的容易性方面考虑,优选羟基与异氰酸酯基的搭配。另外,如果是利用这些官能团的搭配能够生成所述具有碳-碳双键的丙烯酸系聚合物的搭配,则官能团无论处于丙烯酸系聚合物与所述化合物的任意一侧都可以,在所述的优选的搭配中,优选丙烯酸系聚合物具有羟基、所述化合物具有异氰酸酯基的情况。该情况下,作为具有碳-碳双键的异氰酸酯化合物,例如可以举出甲基丙烯酰基异氰酸酯、2-甲基丙烯酰基氧基乙基异氰酸酯、间异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯等。另外,作为丙烯酸系聚合物,使用将所述例示的含有羟基的单体或 2-羟基乙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、二甘醇单乙烯基醚的醚系化合物等共聚而得的聚合物。

[0100] 所述内在型的紫外线固化型粘合剂可以单独使用所述具有碳-碳双键的基质聚合物(特别是丙烯酸系聚合物),然而也可以以不会使特性变差的程度配合所述紫外线固化性的单体成分或低聚物成分。紫外线固化性的低聚物成分等通常来说相对于基质聚合物 100 重量份为 30 重量份的范围内,优选为 0 ~ 10 重量份的范围。

[0101] 在所述紫外线固化型粘合剂中,在利用紫外线等固化的情况下含有光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,例如可以举出 4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮、 α -羟基- α , α' -二甲基苯乙酮、2-甲基-2-羟基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮等 α -酮系化合物;甲氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)-苯基]-2-吗啉代丙烷-1 等苯乙酮系化合物;苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、茴香偶姻甲基醚等苯偶姻醚系化合物;苄基二甲基缩酮等缩酮系化合物;2-萘磺酰氯等芳香族磺酰氯系化合物;1-苯酮-1,1-丙二酮-2-(*o*-乙氧基羰基)脞等光活性脞系化合物;二苯酮、苯甲酰基苯甲酸、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯酮等二苯酮系化合物;噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮系化合物;樟脑醌;卤化酮;酰基氧化膦;酰基磷酸酯等。光聚合引发剂的配合量相对于构成粘合剂的丙烯酸系聚合物等基质聚合物 100 重量份例如为 0.05 ~ 20 重量份左右。

[0102] 出于调整剪切弹性模量、熔融粘度的目的,粘合剂层 14 也可以预先进行紫外线照射。作为此时的紫外线照射量,例如可以举出 10 ~ 1000mJ/cm²。

[0103] 而且,在紫外线照射时会引起由氧造成的阻碍固化的情况下,最好从粘合剂层 14 的表面利用某些方法来阻断氧(空气)。例如可以举出在氮气气氛中进行紫外线的照射的方法等。

[0104] 粘合剂层 14 的厚度没有特别限定,然而为了更为可靠地使凸点露出,优选为凸点高度的 0.1 倍以上且小于 1.2 倍,更优选为凸点高度的 0.5 倍以上且小于 1.2 倍。

[0105] 另外,从剥离性的观点考虑,支撑基材 12 的厚度与粘合剂层 14 的厚度的总计优选为 20 ~ 500 μ m,更优选为 40 ~ 200 μ m。

[0106] (支撑基材 12)

[0107] 作为支撑基材 12,没有特别限制,然而例如可以优选使用塑料的薄膜或薄片等塑料系基材。作为此种塑料材料的原材料,例如可以举出聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-丙烯共聚物等烯烃系树脂;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、离聚物树脂、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯(无规、交替)共聚物等以乙烯作为单体成分的共聚物;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等聚酯;丙烯酸系树脂;聚氯乙烯(PVC);聚氨酯;聚碳酸酯;聚苯硫醚(PPS);聚酰胺(尼龙)、全芳香族聚酰胺(芳族聚酰胺)等酰胺系树脂;聚醚醚酮(PEEK);聚酰亚胺;聚醚酰亚胺;聚偏氯乙烯;ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物);纤维素系树脂;硅酮树脂;氟树脂等。

[0108] 另外,作为支撑基材 12 的材料,可以举出所述树脂的交联体等聚合物。所述塑料薄膜既可以不拉伸地使用,也可以根据需要使用实施了单轴或双轴的拉伸处理的材料。根据利用拉伸处理等赋予了热收缩性的树脂薄片,通过在将保护层形成用薄膜 10 贴合在带有凸点的晶片 3 上后,使支撑基材 12 热收缩,就可以降低粘合剂层 14 与热固性树脂层 16 的粘接面积,可以将支撑基材 12 和粘合剂层 14 从热固性树脂层 16 上轻易地剥离。

[0109] 为了提高与相邻的层的密合性、保持性等,可以对支撑基材 12 的表面实施惯用的表面处理,例如铬酸处理、臭氧暴露、火焰暴露、高压电击暴露、离子化放射线处理等化学的或者物理的处理、借助底涂剂(例如后述的粘合物质)的涂覆处理。

[0110] 支撑基材 12 可以适当地选择使用同种或者异种的材料,根据需要可以使用将数种混合而成的材料。另外,为了对支撑基材 12 赋予防静电干扰能力,可以在支撑基材 12 上设置包含金属、合金、它们的氧化物等的厚度为 30 ~ 500 Å 左右的导电性物质的蒸镀层。支撑基材 12 可以是单层或者 2 种以上的多层。

[0111] 支撑基材 12 的厚度(层叠体的情况下是总厚度)没有特别限制,可以根据强度或柔软性、使用目的等适当地选择,优选为 10 ~ 500 μm,更优选为 20 ~ 200 μm。

[0112] 而且,在支撑基材 12 中,在不损害本发明的效果等的范围中,也可以含有各种添加剂(着色剂、填充材料、增塑剂、防老化剂、抗氧化剂、表面活性剂、阻燃剂等)。

[0113] (保护层形成用薄膜 10 的制造方法)

[0114] 对本实施方式的保护层形成用薄膜 10 的制造方法进行说明。首先,支撑基材 12 可以利用以往公知的制膜方法来制膜。作为该制膜方法,例如可以例示出压延制膜法、有机溶剂中的浇注法、密闭体系中的吹塑挤出法、T 模头挤出法、共挤出法、干式层压法等。

[0115] 然后,向支撑基材 12 上涂布粘合剂组合物,使之干燥(根据需要将其加热交联)而形成粘合剂层 14。作为涂布方式,可以举出辊涂、丝网涂布、凹版涂布等。而且,既可以将粘合剂层组合物直接涂布于支撑基材 12 上,在支撑基材 12 上形成粘合剂层 14,另外也可以在将粘合剂组合物涂布于在表面进行了剥离处理的剥离纸等上而形成粘合剂层 14 后,将该粘合剂层 14 向支撑基材 12 上转印。这里,在粘合剂层 14 是紫外线固化性树脂的情况下,根据需要,出于调整粘合剂层 14 的断裂弹性模量或熔融粘度的目的,对粘合剂层 14 进行紫外线的照射。

[0116] 另一方面,将用于形成热固性树脂层 16 的形成材料以使干燥后的厚度达到规定厚度的方式涂布于剥离纸上,再在规定条件下干燥(在需要热固化等情况下,根据需要实施加热处理而干燥),形成涂布层。通过将该涂布层向粘合剂层 14 上转印,而在粘合剂层 14 上形成热固性树脂层 16。而且,通过在粘合剂层 14 上直接涂布用于形成热固性树脂层 16 的形成材料后,在规定条件下干燥(在需要热固化等情况下,根据需要实施加热处理而干燥),也可以在粘合剂层 14 上形成热固性树脂层 16。利用以上操作,可以获得保护层形成用薄膜 10。

[0117] (半导体装置的制造方法)

[0118] 在参照图 3 ~ 图 6 的同时,对本实施方式的半导体装置的制造方法说明如下。图 3 ~ 图 6 是示意性地表示本实施方式的半导体装置的制造方法的一例的剖面图。

[0119] 本实施方式的半导体装置的制造方法至少具备:在带有凸点的晶片 3 上以热固性树脂层 16 作为贴合面贴合保护层形成用薄膜 10 的工序;将支撑基材 12 和粘合剂层 14 从热固性树脂层 16 上剥离的工序;加热热固性树脂层 16 而使之固化,形成保护层 17 的工序;和将带有凸点的晶片 3 与保护层 17 一起进行切片的工序。

[0120] 首先,如图 3 所示,在带有凸点的晶片 3 上以热固性树脂层 16 作为贴合面贴合保护层形成用薄膜 10。贴附方法没有特别限定,然而优选借助压接的方法。压接通常来说是在利用压接辊等按压机构按压的同时进行的。作为压接的条件,压接温度优选为 25 ~ 150°C,更优选为 30 ~ 100°C。线压力优选为 0.05 ~ 1.0MPa,更优选为 0.2 ~ 1.0MPa。压接速度优选为 1 ~ 100mm/sec,更优选为 10 ~ 80mm/sec。这样,带有凸点的晶片 3 所具有的凸点 51 就会从热固性树脂层 16 中突出。

[0121] 然后,根据需要,进行带有凸点的晶片 3 的背面研削。由于在带有凸点的晶片 3 的形成有凸点 51 的一面,贴附有保护层形成用薄膜 10,因此可以利用保护层形成用薄膜 10 来保持、固定带有凸点的晶片 3。而且,带有凸点的晶片 3 的背面是指带有凸点的晶片 3 的没有形成凸点 51 的一侧的面。

[0122] 然后,在带有凸点的晶片 3 的背面贴附切片胶带(未图示)。作为切片胶带,可以使用以往公知的材料,对于贴附装置也可以使用以往公知的装置。

[0123] 然后,将支撑基材 12 和粘合剂层 14 从热固性树脂层 16 上剥离。在粘合剂层 14 是紫外线固化性树脂的情况下,根据需要,从支撑基材 12 侧照射紫外线。这样,粘合剂层 14 就会固化,粘合剂层 14 与热固性树脂层 16 的界面的剥离力降低。

[0124] 在剥离中,例如可以使用 Backgrind Tape 剥离装置 MA-3000II(日东精机(株)制)。此时,热固性树脂层 16(热固化前)与粘合剂层 14 的剥离力优选为 5N/20mm 宽度以下(例如为 0.01N/20mm 宽度~5N/20mm 宽度),更优选为 0.01N/20mm 宽度~1N/20mm 宽度。通过将热固性树脂层 16(热固化前)与粘合剂层 14 的剥离力设为上述数值范围内,就可以将热固性树脂层 16(热固化前)与粘合剂层 14 恰当地剥离。所述剥离力的值是在温度 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、剥离角度 180° 、剥离速度 300mm/min、卡盘间距离 100mm 的条件下进行 T 型剥离试验(JIS K6854-3)中的测定值。另外,作为拉伸试验机,使用了商品名“Autograph AGS-H”(株)岛津制作所制)。

[0125] 然后,加热热固性树脂层 16 而使之固化,形成保护层 17(参照图 4)。

[0126] 作为加热条件,优选加热温度为 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$,更优选为 $140\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。另外,加热时间优选为 30 分钟~3 小时,更优选为 1 小时~2 小时。

[0127] 然后,利用切片刀片 22 将带有凸点的晶片 3 与保护层 17 一起切片(参照图 5)。在切片中,例如可以使用具备切片刀片的以往公知的切片装置。带有凸点的晶片 3 所具备的低介电常数材料层 41 由于在由保护层 17 加强的状态下被切片,因此可以抑制在低介电常数材料层 41 中产生裂纹的情况。另外,由于低介电常数材料层 41 在由保护层 17 加强的状态下被切片,因此也可以不用预先利用激光划线等除去低介电常数材料层 41。其结果是,可以抑制工序数的增加。但是,在本发明中,也可以在切片前(例如在将带有凸点的晶片与保护层形成用薄膜贴合之前)利用激光划线等将切片迹道上的低介电常数材料层预先除去。该情况下,可以更为可靠地抑制低介电常数材料层的裂纹,从这一点考虑是理想的。

[0128] 其后,如图 6 所示,拾取利用切片加以单片化了的半导体芯片 5,粘接固定在被粘附体 6 上。由于半导体芯片 5 上的凸点 51 是从保护层 17 中突出的,因此可以与被粘附体 6 上的凸点 51 电连接。具体来说,将半导体芯片 5 以使半导体芯片 5 的凸点形成面与被粘附体 6 相面对的形态依照常法固定于被粘附体 6 上。例如通过在使半导体芯片 5 的凸点形成面接触粘合在被粘附体 6 的连接垫上的接合用的导电材料(焊锡等)61 而按压的同时使导电材料熔融,就可以确保半导体芯片 5 与被粘附体 6 的电导通,将半导体芯片 5 固定于被粘附体 6 上。此时,在半导体芯片 5 与被粘附体 6 之间形成有空隙,该空隙间距离一般来说为 $30\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 左右。在将半导体芯片 5 粘接在被粘附体 6 上后,清洗半导体芯片 5 与被粘附体 6 的对置面、间隙,向该间隙中填充密封材料(密封树脂等)而密封。

[0129] 作为被粘附体 6,可以使用引线框或电路板(配线电路板等)等各种基板。作

为此种基板的材质,没有特别限定,然而可以举出陶瓷基板、塑料基板。作为塑料基板,例如可以举出环氧基板、双马来酰亚胺三嗪基板、聚酰亚胺基板等。

[0130] 作为凸点或导电材料的材质,没有特别限定,例如可以举出锡-铅系金属材料、锡-银系金属材料、锡-银-铜系金属材料、锡-锌系金属材料、锡-锌-铋系金属材料等焊锡类(合金)、金系金属材料、铜系金属材料等。

[0131] 本工序中,优选进行半导体芯片5与被粘附体6的对置面(电极形成面)、间隙的清洗。作为该清洗中所用的清洗液,没有特别限制,例如可以举出有机系的清洗液、水系的清洗液。

[0132] 然后,进行用于将半导体芯片5与被粘附体6之间的间隙密封的密封工序。密封工序是使用密封树脂进行的。作为此时的密封条件没有特别限定,然而通常来说,通过在175℃进行60秒~90秒的加热来进行密封树脂的热固化,然而本发明并不限于此,例如可以在165℃~185℃进行数分钟的熟化。

[0133] 作为所述密封树脂,只要是具有绝缘性的树脂(绝缘树脂)就没有特别限制,可以从公知的密封树脂等密封材料中适当地选择使用,然而更优选具有弹性的绝缘树脂。作为密封树脂,例如可以举出包含环氧树脂的树脂组合物等。作为环氧树脂,可以举出前面所例示的环氧树脂等。另外,作为基于含有环氧树脂的树脂组合物的密封树脂,作为树脂成分,在环氧树脂之外,也可以还含有环氧树脂以外的热固性树脂(酚醛树脂等)、热塑性树脂等。而且,作为酚醛树脂,也可以作为环氧树脂的固化剂利用,作为此种酚醛树脂,可以举出前面所例示的酚醛树脂等。

[0134] [实施例]

[0135] 下面,使用实施例对本发明进行详细说明,然而本发明只要不超出其主旨,就不受以下的实施例限定。另外,在各例中,份只要没有特别指出就是重量基准。

[0136] <支撑基材的准备>

[0137] 准备了厚度为50 μ m的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(PET薄膜)、厚度为50 μ m的聚乙烯薄膜(PE薄膜)、厚度为120 μ m的乙烯醋酸乙烯酯共聚物薄膜(EVA薄膜)。

[0138] <粘合剂层的制作>

[0139] 在准备好的上述支撑基材上,涂布下述的粘合剂组合物溶液A,干燥而得到粘合剂层。制作出的粘合剂层的厚度如表1所示。

[0140] (粘合剂组合物溶液A)

[0141] 向配备有冷却管、氮气导入管、温度计、以及搅拌装置的反应容器中,加入丙烯酸-2-乙基己酯(以下、也称作“2EHA”。)86.4份、丙烯酸-2-羟基乙酯(以下、也称作“HEA”。)13.6份、过氧化苯甲酰0.2份、以及甲苯65份,在氮气气流中以61℃进行6小时聚合处理,得到丙烯酸系聚合物A。

[0142] 向丙烯酸系聚合物A中加入2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(以下、也称作“MOI”。)14.6份,在空气气流中以50℃进行48小时加成反应处理,得到丙烯酸系聚合物A'。

[0143] 然后,相对于丙烯酸系聚合物A'100份,加入聚异氰酸酯化合物(商品名“Coronate L”、日本聚氨酯(株)制)8份、以及光聚合引发剂(商品名“Irgacure651”、Ciba Specialty Chemicals公司制)5份,得到粘合剂组合物溶液A。

[0144] < 热固性树脂层的制作 >

[0145] (热固性树脂层 a)

[0146] 将环氧当量 142g/eq 的萘型环氧树脂 (DIC 公司制、产品名 :HP4032D) 31.6 份、环氧当量 169g/eq 的三苯酚甲烷型环氧树脂 (日本化药 (株) 制、产品名 :EPPN501HY) 7.9 份、苯酚当量 175g/eq 的芳烷基 (アラキラル) 型酚醛树脂 (明和化成 (株) 公司制、产品名 :MEHC7800S) 47.3 份、丙烯酸丁酯 - 丙烯腈 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (Nagase Chemtex (株) 公司制、产品名 :SG-28GM) 12 份、以及作为固化催化剂的三苯基膦 1.2 份溶解于甲乙酮中, 制备出固体成分浓度为 38.6 重量%的粘接剂组合物的溶液。

[0147] 在将该粘接剂组合物的溶液涂布于作为剥离衬里 (隔膜) 的由进行了硅酮脱模处理的厚度为 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜制成的脱模处理薄膜上后, 通过在 130 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 分钟, 制作出具有表 1 中记载的厚度的热固性树脂层 a。

[0148] (热固性树脂层 b)

[0149] 将环氧当量 169g/eq 的三苯酚甲烷型环氧树脂 (日本化药 (株) 制、产品名 :EPPN501HY) 38.1 份、苯酚当量 175g/eq 的芳烷基 (アラキラル) 型酚醛树脂 (明和化成 (株) 公司制、产品名 :MEHC7800S) 40.8 份、丙烯酸丁酯 - 丙烯腈 - 甲基丙烯酸乙酯共聚物 (Nagase Chemtex (株) 公司制、产品名 :SG-P3) 20 份、以及作为固化催化剂的三苯基膦 1.2 份溶解于甲乙酮中, 制备出固体成分浓度为 48.0 重量%的粘接剂组合物的溶液。

[0150] 在将该粘接剂组合物的溶液涂布于作为剥离衬里 (隔膜) 的由进行了硅酮脱模处理的厚度为 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜制成的脱模处理薄膜上后, 通过在 130 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 分钟, 制作出具有表 1 中记载的厚度的热固性树脂层 b。

[0151] (热固性树脂层 c)

[0152] 将环氧当量 185g/eq 的双酚 A 型环氧树脂 (Japan Epoxy Resins (株) 公司制、产品名 :YL-980) 34.4 份、环氧当量 169g/eq 的三苯酚甲烷型环氧树脂 (日本化药 (株) 制、产品名 :EPPN501HY) 14.8 份、苯酚当量 175g/eq 的芳烷基 (アラキラル) 型酚醛树脂 (明和化成 (株) 公司制、产品名 :MEHC7800S) 22.6 份、苯酚当量 105g/eq 的苯酚酚醛清漆树脂 (群荣化学 (株) 公司制、产品名 :GS-180) 15.1 份、丙烯酸丁酯 - 丙烯腈 - 甲基丙烯酸乙酯共聚物 (Nagase Chemtex (株) 公司制、产品名 :SG-P3) 12 份、以及作为固化催化剂的三苯基膦 1.2 份溶解于甲乙酮中, 制备出固体成分浓度为 54.4 重量%的粘接剂组合物的溶液。

[0153] 在将该粘接剂组合物的溶液涂布于作为剥离衬里 (隔膜) 的由进行了硅酮脱模处理的厚度为 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜制成的脱模处理薄膜上后, 通过在 130 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 分钟, 制作出具有表 1 中记载的厚度的热固性树脂层 c。

[0154] < 保护层形成用薄膜的制作 >

[0155] 在利用上述操作制作出的粘合剂层上, 分别贴合利用上述操作制作出的热固性树脂层, 制作出实施例以及比较例的保护层形成用薄膜。表 1 中, 表示出实施例以及比较例的保护层形成用薄膜的支撑基材、粘合剂层、及热固性树脂层的搭配。

[0156] 而且, 层压的条件如下所示。

[0157] < 层压条件 >

[0158] 层压装置 : 滚筒层压机 (rolllaminator)

[0159] 层压速度 : 1mm/min

[0160] 层压压力 :0.5MPa

[0161] 层压温度 :室温 (23℃)

[0162] (粘合剂层的剪切弹性模量的测定)

[0163] 测定出粘合剂层 (对于实施例 3 ~ 9, 是照射表 1 所示的紫外线后的粘合剂层) 的剪切弹性模量。剪切弹性模量的测定是使用制备出的粘合剂组合物溶液 A 形成粘合剂层 (厚度 0.2mm), 使用剪切弹性模量测定装置 (Rheometric 公司制、ARES) 测定的。具体来说, 将温度设为表 1 所示的“贴合温度”, 在频率 1Hz、板直径 7.9mm ϕ 、以及应变 1% 的条件下测定出该样品的剪切弹性模量。将结果表示于表 1 中。

[0164] (熔融粘度的测定)

[0165] 测定出热固性树脂层 (热固化前) 的熔融粘度。熔融粘度的测定是使用流变仪 (HAAKE 公司制、RS-1), 利用平行板法测定出的值。更具体来说, 是在间隙 100 μm 、旋转锥直径 20mm、转速 10 s^{-1} 的条件下, 在从室温到 250℃ 的范围中进行测定时的值, 将表 1 所示的“贴合温度”下的值作为测定值。将结果表示于表 1 中。

[0166] (粘合剂层与热固性树脂层的剥离力、以及粘合剂层与热固性树脂层的界面中的剥离性)

[0167] 在带有凸点的硅晶片的形成有凸点的一侧的面中, 以热固性树脂层作为贴合面贴合实施例及比较例的保护层形成用薄膜。作为带有凸点的硅晶片, 使用了以下的晶片。另外, 贴合条件如下所示。

[0168] < 带有凸点的硅晶片 >

[0169] 硅晶片的厚度 :200 μm

[0170] 低介电常数材料层的材质 :SiN 膜

[0171] 低介电常数材料层的厚度 :0.3 μm

[0172] 凸点的高度 :65 μm

[0173] 凸点的间距 :150 μm

[0174] 凸点的材质 :焊锡

[0175] < 贴合条件 >

[0176] 贴合装置 :DR-3000II (日东精机 (株) 公司制)

[0177] 层压速度 :0.1mm/min

[0178] 层压压力 :0.5MPa

[0179] 层压温度 :如表 1 的“贴合温度”所示设定

[0180] 然后, 测定出粘合剂层与热固性树脂层的剥离力。具体来说, 作为拉伸试验, 使用商品名“AutographAGS-H” ((株) 岛津制作所制), 在温度 23 \pm 2℃、剥离角度 180°、剥离速度 300mm/min、卡盘间距离 100mm 的条件下, 进行模具剥离试验 (JIS K6854-3)。将结果表示于表 1 中。另外, 在实施例 1 ~ 2 中, 从支撑基材侧照射紫外线, 使粘合剂层固化。在紫外线照射中, 使用紫外线照射装置 (产品名 :UM810、制造商 :日东精机 (株) 制), 紫外线辐射量设为 400mJ/cm²。其后, 测定出粘合剂层与热固性树脂层的剥离力。将结果作为“剥离前紫外线照射后的粘合剂层与热固性树脂层的剥离力”表示于表 1 中。

[0181] 另外, 尝试了是否可以将带有支撑基材的粘合剂层从保护层 (热固性树脂层) 上剥离。将能够在粘合剂层与热固性树脂层的界面中剥离的评价为○, 将无法剥离的评价

为 ×。将结果表示于表 1 中。

[0182] (凸点前端有无露出)

[0183] 对在上述的剥离性试验中所用的样品,观察了半导体晶片侧的面,将凸点的前端露出的评价为○,将没有露出的评价为 ×。将结果表示于表 1 中。

[0184] (切片性)

[0185] 观察凸点前端的露出后,在 175℃加热 2 小时,使热固性树脂层固化而形成保护层。其后,进行了带有凸点的硅晶片的切片。在切片中,作为切片胶带使用了 DU-300(日东电工(株)制),作为切片装置使用了产品名:DFD6361、制造商:DISCO(株)制,将带有凸点的硅晶片与保护层一起切片。而且,切片的条件如下所示。将可以不产生低介电常数材料层的剥离、碎片地切片的情况评价为○,将虽然很少然而也产生了低介电常数材料层的剥离、碎片的情况评价为 ×。将结果表示于表 1 中。

[0186] <切片条件>

[0187] 切片尺寸:10mm×10mm

[0188] 切片速度:30mm/sec

[0189] 主轴转速:40000rpm

[0190]

[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
贴合温度 [°C]	75	75	75	75	100	65	75	75	50
支撑基材	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
厚度 (μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
溶液的种类	A	A	A	A	A	A	A	A	A
厚度	30	60	30	60	30	30	30	30	30
紫外线照射量 (mJ/cm ²)	0	0	400	400	400	400	400	400	400
贴合温度下的剪切弹性模量 (Pa)	3.8 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁴	5.7 × 10 ⁵	5.7 × 10 ⁵	4.5 × 10 ⁴	2.9 × 10 ⁵	5.7 × 10 ⁵	5.7 × 10 ⁵	1.2 × 10 ⁶
热固性树脂层	a	a	a	a	a	a	a	a	a
厚度 (μm)	40	40	40	40	40	40	60	5	40
贴合温度下的熔融粘度 (Pa·s)	1.5 × 10 ³	1.5 × 10 ³	1.5 × 10 ³	1.5 × 10 ³	4.5 × 10 ²	1.2 × 10 ⁴	1.5 × 10 ³	1.5 × 10 ³	1.7 × 10 ⁴
粘合剂层与热固性树脂层的初期剥离力 (N/20mm)	>2	>2	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
剥离前紫外线照射	有	有	无	无	无	无	无	无	无
剥离前紫外线照射后的粘合剂层与热固性树脂层的剥离力 (N/20mm)	0.04	0.04	-	-	-	-	-	-	-
剥离性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
凸点前端有无露出	○	○	○	○	○	○	○	○	○
厚度比率 (热固性树脂层的厚度 / 凸点高度)	40/65	40/65	40/65	40/65	40/65	40/65	60/65	5/65	5/65
切片性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0191] (结果)

[0192] 在实施例 1 ~ 9 的保护层形成用薄膜中, 由于带有凸点的硅晶片所具有的电介质

材料层在由保护层加强的状态下被切片,因此不会在低介电常数材料层中产生裂纹。

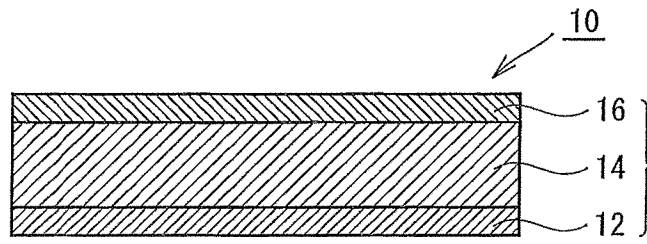


图 1

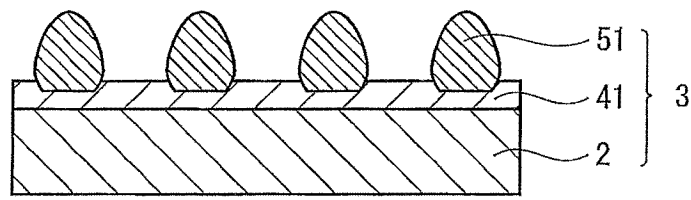


图 2

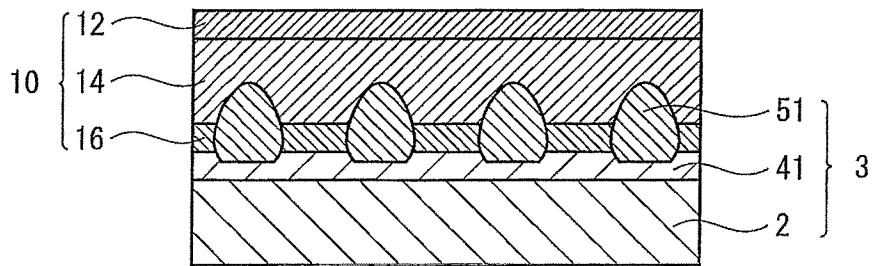


图 3

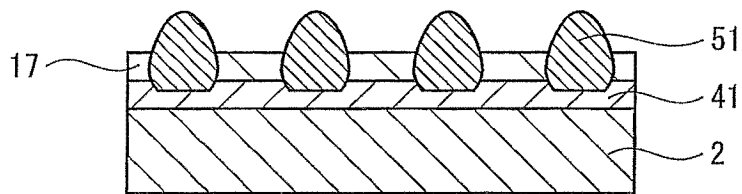


图 4

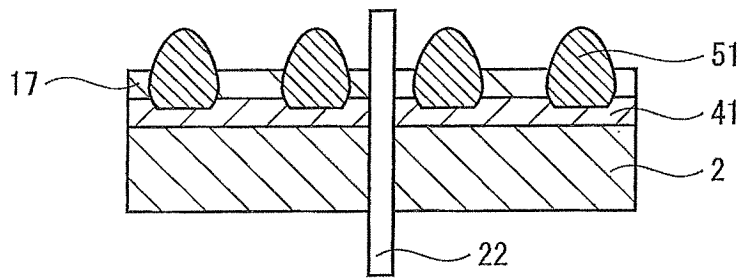


图 5

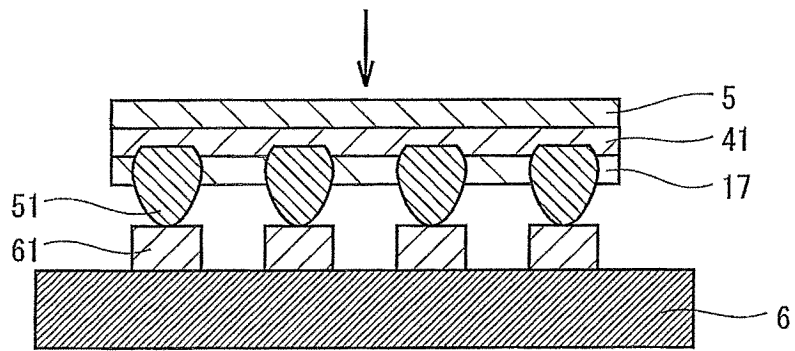


图 6