

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2018-157072**  
**(P2018-157072A)**

(43) 公開日 **平成30年10月4日(2018.10.4)**

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
<b>HO 1 L 23/12 (2006.01)</b>		HO 1 L 23/12	5 O 1 P		4 F O 7 1
<b>HO 1 L 21/301 (2006.01)</b>		HO 1 L 21/78	M		4 J O O 2
<b>CO 8 L 79/04 (2006.01)</b>		CO 8 L 79/04			5 F O 6 3
<b>CO 8 L 25/04 (2006.01)</b>		CO 8 L 25/04			
<b>CO 8 K 5/10 (2006.01)</b>		CO 8 K 5/10			
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 23 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2017-52874 (P2017-52874)	(71) 出願人	000220099 三井化学東セロ株式会社 東京都千代田区神田美土代町7
(22) 出願日	平成29年3月17日 (2017.3.17)	(74) 代理人	100105050 弁理士 鷺田 公一
		(72) 発明者	田原 修二 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	芳賀 康彦 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
		(72) 発明者	安田 清美 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 フィルム、樹脂組成物、裏面に保護膜を有する半導体チップの製造方法および裏面に保護膜を有する半導体ウエハまたはチップ

(57) 【要約】

【課題】 より短時間で容易に保護膜を形成することができ、かつウエハへの貼付性に優れた、表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面に保護膜を形成するためのフィルムを提供すること。

【解決手段】 本発明は、表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面に保護膜を形成するために用いられるフィルムに関する。本発明のフィルムは、以下(A)、(B)を満たす保護膜形成層を有する。

(A) 50 における貯蔵弾性率  $E'$  は 50 MPa 以上 300 MPa 以下である

(B) 20 以上 300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の比  $E'/E''$  は常に 1 未満である

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面に保護膜を形成するために用いられるフィルムであって、以下(A)、(B)を満たす保護膜形成層を有するフィルム。

(A) 50 における貯蔵弾性率  $E'$  は 50 MPa 以上 300 MPa 以下である

(B) 20 以上 300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の比  $E''/E'$  は常に 1 未満である

## 【請求項 2】

前記保護膜形成層は、

(I) 50 以上 300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  が常に 0.1 MPa 以上 120 MPa 以下であるベースポリマー：100 質量部に対し、

(II) 無機フィラー：90 質量部以上 170 質量部以下

(III) タッキファイヤ：25 質量部以上 95 質量部以下

を含んでなる請求項 1 に記載のフィルム。

## 【請求項 3】

前記保護膜形成層は、

(I) 前記ベースポリマー：100 質量部に対し、

(IV) 可塑剤：0 質量部以上 40 質量部以下

をさらに含んでなる請求項 2 に記載のフィルム。

## 【請求項 4】

前記保護膜形成層は、

(I) 前記ベースポリマー：100 質量部に対し、

(V) シランカップリング剤：0.1 質量部以上 15 質量部以下

をさらに含んでなる請求項 2 または 3 に記載のフィルム。

## 【請求項 5】

前記保護膜形成層は、

(I) 前記ベースポリマー：100 質量部に対し、

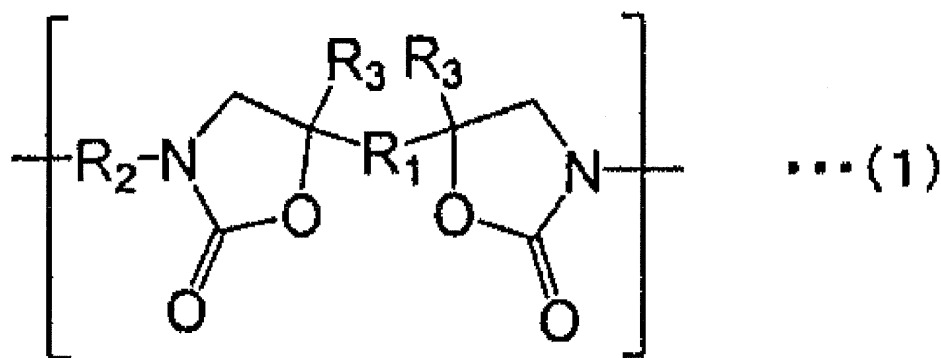
(VI) 黒色染料または黒色顔料：1 質量部以上 12 質量部以下

をさらに含んでなる請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

## 【請求項 6】

前記ベースポリマー (I) は、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有するポリオキサゾリドンを含み、

## 【化 1】



(一般式 (1) 中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、独立に炭素数 1 以上の 2 価の有機基を示し、 $R_3$  は水素又は炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基を示す。ただし、一般式 (1) で表される繰り返し単位の少なくとも一部は、 $R_1$  および  $R_2$  の少なくとも一方がアルキレンエーテル単位を含む繰り返し単位である。)

前記ポリオキサゾリドンは、1 分子あたり 34 質量% 以上の前記アルキレンエーテル単位を含む、

請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 7】

前記アルキレンエーテル単位はエチレングリコール単位、プロピレングリコール単位およびブチレングリコール単位からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 6 に記載のフィルム。

【請求項 8】

前記ポリオキサゾリドンは、前記一般式 ( 1 ) で表される繰り返し単位の少なくとも一部が、 $R_1$  がビスフェノール単位を有する繰り返し単位であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のフィルム。

【請求項 9】

前記保護膜形成層の片面、または両面に接して配置された、離型フィルムをさらに有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 10】

( I ) 50 以上 300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  が常に 0.1 MPa 以上 120 MPa 以下であるベースポリマー：100 質量部に対し、

( II ) 無機フィラー：90 質量部以上 170 質量部以下

( III ) タッキファイヤ：25 質量部以上 95 質量部以下

を含んでなる樹脂組成物。

【請求項 11】

表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面に、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のフィルムが有する前記保護膜形成層を貼付する工程 ( 1 ) と、

前記保護膜形成層が貼付された半導体ウエハを加熱して、前記保護膜形成層から保護膜を形成する工程 ( 2 ) と、

前記保護膜を有する半導体ウエハをダイシングし、個片化された半導体チップを得る工程 ( 3 ) と、

を含む、裏面に保護膜を有する半導体チップの製造方法。

【請求項 12】

表面に回路が形成された半導体ウエハまたはチップと、

前記半導体ウエハまたはチップの裏面に配置された、以下 ( A )、( B ) を満たす保護膜形成層と、を有する裏面に保護膜を有する半導体ウエハまたはチップ。

( A ) 50 における貯蔵弾性率  $E'$  は 50 MPa 以上 300 MPa 以下である

( B ) 20 以上 300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の比  $E''/E'$  は常に 1 未満である

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィルム、樹脂組成物、裏面に保護膜を有する半導体チップの製造方法および裏面に保護膜を有する半導体ウエハまたはチップに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ファンイン構造およびファンアウト構造などを有する、ウエハレベルチップサイズパッケージ ( WL - CSP ) と呼ばれる半導体チップの製造が行われている。WL - CSP は、ウエハレベルで再配線、電極形成および樹脂封止などを行い、最後にダイシングをすることで製造される。このような半導体チップの製造方式は、低コストで高性能な半導体パッケージを製造する上で有利な製造法となっている。

【0003】

WL - CSP などの半導体チップの製造時には、ダイシング時のウエハの割れなどを抑制するため、ウエハの裏面に保護膜が配置される。たとえば、特許文献 1 には、熱硬化性成分またはエネルギー線硬化性成分とバインダーポリマー成分とからなる保護膜形成層を有する、WL - CSP のウエハの裏面を保護する保護膜を形成するためのシートが記載さ

10

20

30

40

50

れている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-280329号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載のシートは、ウエハ貼付け後に熱またはエネルギー線を与えて硬化させるものであり、硬化に長時間を要することからプロセス効率の面で改善の余地があった。

10

【0006】

上記の課題に鑑み、本発明は、より短時間で容易に保護膜を形成することができ、かつウエハへの貼付性に優れた、表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面に保護膜を形成するためのフィルム、上記フィルムを製造するための樹脂組成物、上記フィルムを用いた半導体ウエハまたはチップの製造方法、および上記フィルムを用いて製造される半導体ウエハまたはチップを提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するための本発明は、以下のフィルム、樹脂組成物、裏面に保護膜を有する半導体チップの製造方法および裏面に保護膜を有する半導体ウエハまたはチップに関する。

20

[1] 表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面に保護膜を形成するために用いられるフィルムであって、以下(A)、(B)を満たす保護膜形成層を有するフィルム。

(A) 50 における貯蔵弾性率  $E'$  は 50 MPa 以上 300 MPa 以下である

(B) 20 以上 300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の比  $E'/E''$  は常に 1 未満である

[2] 前記保護膜形成層は、

(I) 50 以上 300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  が常に 0.1 MPa 以上 120 MPa 以下であるベースポリマー：100 質量部に対し、

30

(II) 無機フィラー：90 質量部以上 170 質量部以下

(III) タッキファイヤ：25 質量部以上 95 質量部以下

を含んでなる [1] に記載のフィルム。

[3] 前記保護膜形成層は、

(I) 前記ベースポリマー：100 質量部に対し、

(IV) 可塑剤：0 質量部以上 40 質量部以下

をさらに含んでなる [2] に記載のフィルム。

[4] 前記保護膜形成層は、

(I) 前記ベースポリマー：100 質量部に対し、

(V) シランカップリング剤：0.1 質量部以上 15 質量部以下

をさらに含んでなる [2] または [3] に記載のフィルム。

40

[5] 前記保護膜形成層は、

(I) 前記ベースポリマー：100 質量部に対し、

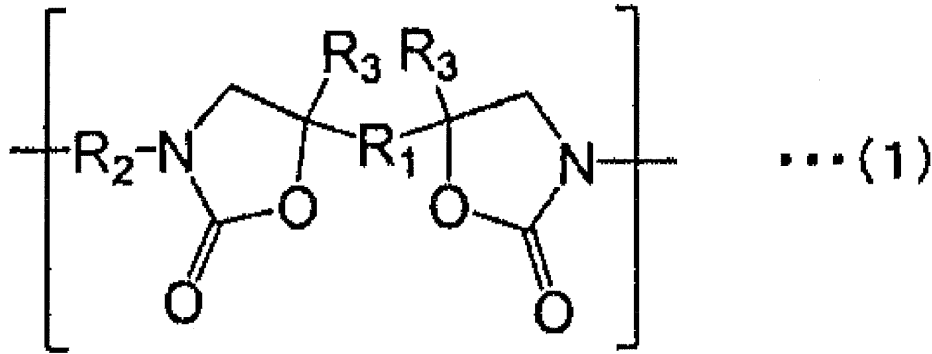
(VI) 黑色染料または黑色顔料：1 質量部以上 12 質量部以下

をさらに含んでなる [2] ~ [4] のいずれかに記載のフィルム。

[6] 前記ベースポリマー (I) は、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有するポリオキサゾリドンを含み、

【0008】

## 【化 1】



## 【0009】

(一般式(1)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、独立に炭素数1以上の2価の有機基を示し、 $R_3$ は水素又は炭素数1以上6以下の炭化水素基を示す。ただし、一般式(1)で表される繰り返し単位の少なくとも一部は、 $R_1$ および $R_2$ の少なくとも一方がアルキレンエーテル単位を含む繰り返し単位である。)

前記ポリオキサゾリドンは、1分子あたり34質量%以上の前記アルキレンエーテル単位を含む、

[2]~[5]のいずれかに記載のフィルム。

[7]前記アルキレンエーテル単位はエチレングリコール単位、プロピレングリコール単位およびブチレングリコール単位からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする[6]に記載のフィルム。

[8]前記ポリオキサゾリドンは、前記一般式(1)で表される繰り返し単位の少なくとも一部が、 $R_1$ がビスフェノール単位を有する繰り返し単位であることを特徴とする[6]または[7]に記載のフィルム。

[9]前記保護膜形成層の片面、または両面に接して配置された、離型フィルムをさらに有する、[1]~[8]のいずれかに記載のフィルム。

[10](I)50以上300以下における貯蔵弾性率 $E'$ が常に0.1MPa以上120MPa以下であるベースポリマー：100質量部に対し、

(II)無機フィラー：90質量部以上170質量部以下

(III)タッキファイヤ：25質量部以上95質量部以下

を含んでなる樹脂組成物。

[11]表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面に、[1]~[10]のいずれかに記載のフィルムが有する前記保護膜形成層を貼付する工程(1)と、

前記保護膜形成層が貼付された半導体ウエハを加熱して、前記保護膜形成層から保護膜を形成する工程(2)と、

前記保護膜を有する半導体ウエハをダイシングし、個片化された半導体チップを得る工程(3)と、

を含む、裏面に保護膜を有する半導体チップの製造方法。

[12]表面に回路が形成された半導体ウエハまたはチップと、

前記半導体ウエハまたはチップの裏面に配置された、以下(A)、(B)を満たす保護膜形成層と、を有する裏面に保護膜を有する半導体ウエハまたはチップ。

(A)50における貯蔵弾性率 $E'$ は50MPa以上300MPa以下である

(B)20以上300以下における貯蔵弾性率 $E'$ と損失弾性率 $E''$ の比 $E''/E'$ は常に1未満である

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、より短時間で容易に保護膜を形成することができ、かつウエハへの貼付性に優れた、表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面に保護膜を形成するためのフィルム、上記フィルムを製造するための樹脂組成物、上記フィルムを用いた半導体チップ

20

30

40

50

の製造方法、および上記フィルムを用いて製造される半導体チップが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0011】

1. フィルム

本発明の一実施形態は、保護膜形成層を有するフィルムに関する。

【0012】

フィルムは、保護膜形成層を有すればよく、保護膜形成層および離型フィルムならびに任意の他の層を有する多層フィルムでもよいし、保護膜形成層のみからなる単層フィルムでもよい。

【0013】

フィルムの厚さは、通常は3  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下程度であり、10  $\mu\text{m}$ 以上60  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

10

【0014】

1-1. 保護膜形成層

保護膜形成層は、以下(A)、(B)を満たす。

(A) 50 における貯蔵弾性率  $E'$  は50 MPa以上300 MPa以下である

(B) 20 以上300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の比  $E''/E'$  は常に1未満である

【0015】

要件(A)について：

保護膜形成層の50 における貯蔵弾性率  $E'$  が50 MPa以上300 MPa以下であると、保護膜形成層のウエハへの濡れ性が十分である。そのため、要件(A)を満たす保護膜形成層は、低温(たとえば80 以下)かつ短時間(たとえば10分程度)でもウエハへの貼付が容易であり、かつ、貼付後に熱またはエネルギー線による硬化工程を経ることなく、適度な耐熱性を有する保護膜を形成することができる。

20

【0016】

また、保護膜形成層の50 における貯蔵弾性率  $E'$  が50 MPa以上であると、形成された保護膜は適度なウエハへの密着性および粘着性を有する。そのため、要件(A)を満たす保護膜形成層は、低温かつ短時間でも、密着性が十分に高く、かつダイシング後にウエハからのピックアップが容易な保護膜を形成することができる。

30

【0017】

要件(B)について：

保護膜形成層の20 以上300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の比  $E''/E'$  (損失正接： $\tan \delta$ ) が常に1未満であると、当該保護膜形成層の貼付後に熱硬化、または光硬化工程を経ることなく高い耐熱性を有する保護膜を形成することができる。そのため、要件(B)を満たす保護膜形成層から形成される保護膜は、ダイシング時などにウエハを十分に保護し、かつ、はんだリフロー時などにもウエハから剥離しにくい。

【0018】

上記保護膜形成層は、たとえば、以下の成分(I)~(III)を含む樹脂組成物とすることができる。このような保護膜形成層は、以下の成分(I)~(III)を適当な溶媒(好ましくはベースポリマーの作製に用いる溶媒)中に含有するワニスから作製することができる。

40

(I) 50 以上300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  が常に0.1 MPa以上120 MPa以下であるベースポリマー

(II) 無機フィラー

(III) タッキファイヤ

【0019】

また、上記樹脂組成物およびワニスは、(IV)可塑剤、(V)シランカップリング剤、および(VI)黒色染料または黒色顔料、の少なくともいずれかをさらに含有すること

50

が好ましい。

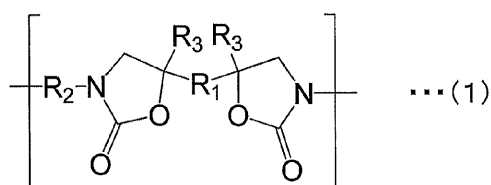
【0020】

1-1-1. 成分(I): ベースポリマー

ベースポリマーは、50 以上300 以下における貯蔵弾性率E'が常に0.1MPa以上120MPa以下であればよく、種々公知の樹脂を用いることができる。なかでも、貯蔵弾性率E'を上記範囲に調整しやすくする観点からは、ベースポリマーは、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリオキサゾリドンを含むことが好ましい。

【0021】

【化2】



【0022】

前記一般式(1)中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、相互に独立に炭素数1以上2価の有機基を示す。ただし、一般式(1)で表される繰り返し単位の少なくとも一部は、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の少なくとも一方がアルキレンエーテル単位からなる繰り返し単位を有する。

【0023】

R<sub>1</sub>の具体例としては、下記式(i)~(iv)で表される基を挙げることができる。

(i) -CH<sub>2</sub>-O-Ar-O-CH<sub>2</sub>- (Arは2価の芳香族基を示す)

(ii) -CH<sub>2</sub>-OCO-Ar-COO-CH<sub>2</sub>- (Arは2価の芳香族基を示す)

(iii) -CH<sub>2</sub>-O-X-O-CH<sub>2</sub>- (Xは2価の脂肪族基を示す)

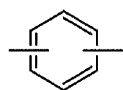
(iv) -CH<sub>2</sub>-OCO-X-COO-CH<sub>2</sub>- (Xは2価の脂肪族基を示す)

【0024】

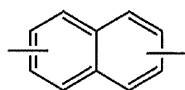
前記式(i)及び(ii)中、Arで示される2価の芳香族基の具体例としては、下記式(a)及び(b)、並びに下記一般式(c)で表される基を挙げることができる。

【0025】

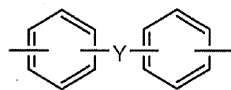
【化3】



(a)



(b)



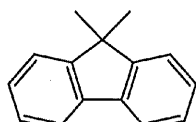
(c)

【0026】

前記一般式(c)中、Yは単結合、-CH<sub>2</sub>-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、又は下記式(c-1)を示す。

【0027】

【化4】



(c-1)

【0028】

なお、前記式(i)及び(ii)中、Arで示される2価の芳香族基は、メチル基およびエチル基などのアルキル基、ならびに塩素原子およびフッ素原子などのハロゲン原子を有していてもよい。

【0029】

20

30

40

50

前記式 ( i i i ) 及び ( i v ) 中、Xで示される2価の脂肪族基の具体例としては、炭素数2以上15以下の直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数8以上50以下のポリオキシアルキレン基、炭素数2以上50以下の不飽和炭化水素基などを挙げることができる。

【0030】

なお、上記ポリオキサゾリドンは、R<sub>1</sub>がビスフェノール単位を有する繰り返し単位 ( R<sub>1</sub>が上記式 ( i ) で表される基であり、Arが上記式 ( a ) で表される基である繰り返し単位 ) を含むことが好ましい。R<sub>1</sub>がビスフェノール単位を有する繰り返し単位を有すると、耐熱性に優れる。上記ポリオキサゾリドンが有するビスフェノール単位の量は、1分子あたり20質量%以上であることが好ましく、22質量%であることがより好ましく、25質量%以上であることがさらに好ましい。

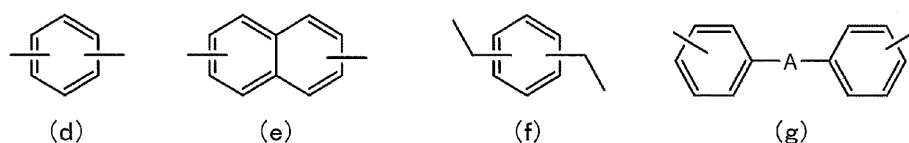
10

【0031】

前記一般式 ( 1 ) 中のR<sub>2</sub>の具体例としては、炭素数6以上20以下の2価の芳香族基、炭素数1以上の2価の脂肪族基、および炭素数4以上20以下の2価の脂環式基のうち1つまたは複数を含む炭素数1以上の2価の有機基などを挙げることができる。中でも分子鎖中にハードセグメントを形成する観点から炭素数6以上20以下の2価の芳香族基が好ましい。なお、R<sub>2</sub>の具体例のうちの「炭素数6以上20以下の2価の芳香族基」としては、下記式 ( d ) ~ ( f ) で表される基、および下記一般式 ( g ) で表される基が好ましい。

【0032】

【化5】



20

【0033】

前記一般式 ( g ) 中、Aは単結合、-CH<sub>2</sub>-、又は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を示す。なお、これらの芳香族基の芳香環には、炭素数1以上6以下のアルキル基が1個以上4個以下結合していてもよい。

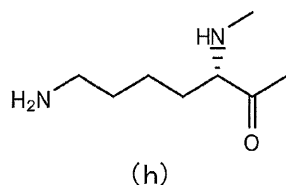
30

【0034】

前記一般式 ( 1 ) 中、R<sub>2</sub>の具体例に含まれる「炭素数1以上2価の脂肪族基」としては、メチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、および2,2,4 (又は2,4,4) -トリメチル-1,6-ヘキシレン基などの直鎖又は分岐したアルキレン基、ならびに下記式 ( h ) で表される基を挙げることができる。

【0035】

【化6】



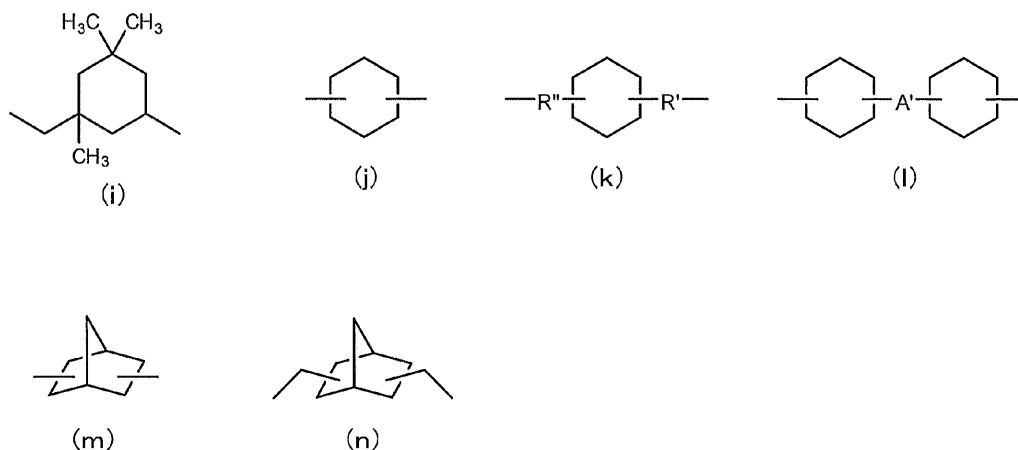
【0036】

前記一般式 ( 1 ) 中、R<sub>2</sub>の具体例に含まれる「炭素数4以上20以下の2価の脂環式基」は、単環型、多環型、及び架橋環型のいずれであってもよい。R<sub>2</sub>の具体例のうちの「炭素数4以上20以下の2価の脂環式基」は、下記式 ( i )、( j )、( m )、( n ) で表される基、もしくは下記一般式 ( k ) 又は ( l ) で表される基が好ましい。

【0037】



## 【化 7】



## 【 0 0 3 8 】

前記一般式 ( k ) 中の R ' 及び R '' は、相互に独立に炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基を示す。また、前記一般式 ( l ) 中の A ' は、単結合、 $-CH_2-$ 、又は  $-C(CH_3)_2-$  を示す。

## 【 0 0 3 9 】

ただし、一般式 ( l ) で表される繰り返し単位の少なくとも一部は、 $R_1$  および  $R_2$  の少なくとも一方がアルキレンエーテル単位を含む繰り返し単位である。特に  $R_2$  がアルキレンエーテル単位を含むことが好ましい。また、上記ポリオキサゾリドンは、1 分子あたり 3 4 質量% 以上のポリアルキレンエーテル単位を有する。上記ポリオキサゾリドンが上記量のアルキレンエーテル単位からなる繰り返し単位を有すると、ベースポリマーの 50 以上 300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  (さらには保護膜形成層の 50 における貯蔵弾性率  $E'$ ) を上述した範囲に調整しやすい。上記ポリオキサゾリドンが有するアルキレンエーテル単位の量は、1 分子あたり 3 4 質量% 以上 50 質量% 以下であることが好ましく、3 4 質量% 以上 4 5 質量% 以下であることがより好ましい。

20

## 【 0 0 4 0 】

アルキレンエーテル単位は、 $-C_nH_{2n}-O-$  (  $n$  は 2 以上 8 以下の整数 ) で表される繰り返し単位である。アルキレンエーテル単位のうち炭化水素部位は直鎖でもよいし、分岐鎖であってもよい。これらのうち、エチレングリコール単位 (  $n = 2$  )、プロピレングリコール単位 (  $n = 3$  ) およびブチレングリコール単位 (  $n = 4$  ) が好ましい。

30

## 【 0 0 4 1 】

前記一般式 ( l ) 中、 $R_3$  は相互に独立に水素、又はメチル基、エチル基などの炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基を示す。

## 【 0 0 4 2 】

上記ポリオキサゾリドンの分子鎖末端はエポキシ基であっても  $-NHR_4$  であってもよい。ここで、 $R_4$  は水素、又は  $-COOR_5$  である。 $R_5$  は、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシアルキル基、及び  $R^a - (OR^b)_m -$  で表される炭素数 1 以上 12 以下の 1 価の有機基である。なお、 $R^a$  はアルキル基を示し、 $R^b$  はアルキレン基を示し、 $m$  は 1 以上 11 以下の整数を示す。

40

## 【 0 0 4 3 】

上記ポリオキサゾリドンに含まれる前記一般式 ( l ) で表される繰り返し単位の割合は、全繰り返し単位中、30 モル% 以上であることが好ましく、50 モル% 以上であることが更に好ましい。上記ポリオキサゾリドンに含まれる前記一般式 ( l ) で表される繰り返し単位の割合が 30 モル% 以上であると、樹脂組成物からなる膜の靱性および耐熱性をより高めることができる。

## 【 0 0 4 4 】

上記ポリオキサゾリドン一分子中に含まれる前記一般式 ( l ) で表される繰り返し単位の

50

数は、30以上が好ましく、より好ましくは50以上である。上記繰返し単位の数が30以上であると、上記ポリオキサゾリドンの韌性および耐熱性をより高めることができる。

【0045】

上記ポリオキサゾリドンの重量平均分子量は $3 \times 10^4$ 以上であることが好ましく、 $3 \times 10^4$ 以上 $2 \times 10^5$ 以下であることがより好ましく、 $5 \times 10^4$ 以上 $2 \times 10^5$ 以下であることがさらに好ましい。重量平均分子量が $3 \times 10^4$ 以上である上記ポリオキサゾリドンをを用いることにより、樹脂組成物からなる膜の摺動屈曲性を高めることができる。なお、上記ポリオキサゾリドンの分子量は、例えばイソシアネートとエポキシ基の当量、価数、又は反応条件により制御することができる。また、上記ポリオキサゾリドンの分子量を制御することで、樹脂組成物からなる膜の粘着性や熱圧着性も適宜調整することができる。

10

【0046】

ベースポリマーは、その全質量に対して50質量%以上100質量%以下の上記ポリオキサゾリドンを含むことが好ましい。

【0047】

(ポリオキサゾリドンの製造方法)

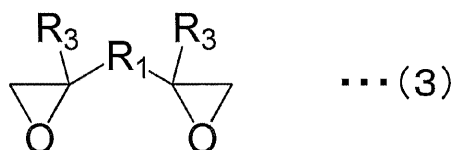
前記一般式(1)で表される繰返し単位を含む上記ポリオキサゾリドンは、下記一般式(2)で表されるジカーバメート化合物と、例えば下記一般式(3)で表されるジエポキシ化合物とを反応させることにより製造することができる。



20

【0048】

【化8】



【0049】

前記一般式(2)及び(3)中の $R_1 \sim R_3$ は、前記一般式(1)中の $R_1 \sim R_3$ と同義である。また、前記一般式(2)中の $R_5$ は、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数1以上12以下のアルコキシアルキル基、又は $R^a - (OR^b)_m -$ で表される炭素数1以上12以下の1価の有機基である。なお、 $R^a$ はアルキル基を示し、 $R^b$ はアルキレン基を示し、 $m$ は1以上11以下の整数を示す。

30

【0050】

上記一般式(2)で表されるジカーバメート化合物および上記一般式(3)で表されるジエポキシ化合物は、いずれも複数種を用いてもよい。このとき、上記ポリオキサゾリドンが上記量のアルキレンエーテル単位からなる繰返し単位を有するように、 $R_2$ にアルキレンエーテル単位を有するジカーバメート化合物、または $R_1$ にアルキレンエーテル単位を有するエポキシ化合物の使用量を調整することが好ましい。

【0051】

40

前記一般式(2)で表されるジカーバメート化合物は、対応するジイソシアネート化合物にブロック剤を反応させ、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロックすることによって製造することができる。ジイソシアネート化合物としては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートなどを用いることができる。

【0052】

芳香族ジイソシアネートの具体例としては、トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI-PH)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート(TODI)、o-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-

50

キシリレンジイソシアネートなどを挙げることができる。

【0053】

脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートは、メチレン、メチン、又はイソプロピリデンに結合したイソシアネート基を有する化合物である。脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2, 2, 4 (又は2, 4, 4) - トリメチル - 1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、およびリジンジイソシアネートなどの炭素数4以上18以下(好ましくは5以上14以下、更に好ましくは6以上12以下)の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、1, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル) - シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル) - シクロヘキサン、1, 3 - ビス(2 - イソシアナトプロピル - 2イル) - シクロヘキサン、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジメチルジイソシアネート、およびノルボルナンジイソシアネートなどの、炭素数8以上22以下(好ましくは8以上18以下、更に好ましくは8以上16以下)の脂環式ジイソシアネート、ならびにテトラメチルキシリレンジイソシアネート、およびキシリレンジイソシアネートなどの炭素数8以上22以下(好ましくは8以上18以下、更に好ましくは8以上16以下)の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネートなどを挙げることができる。

10

【0054】

前述のブロック剤としては、モノアルコールを用いることができる。モノアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、n - ブタノール、2 - エチルヘキサノール、ブチルセロソルブ、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げることができる。なかでも、2 - エチルヘキサノール、ブタノール、イソプロパノールが好ましい。これらのモノアルコールは、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

20

【0055】

ジイソシアネート化合物と反応させるブロック剤の量は、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基に対して当量以下でもよいが、当量以上用いた場合であっても、未反応のブロック剤(モノアルコール)については回収することができる。なお、ジイソシアネート化合物とブロック剤との反応温度は、通常、20 以上150 以下である。

30

【0056】

通常は、ジイソシアネート化合物とブロック剤とを反応させ、得られたジカーバメート化合物とジエポキシ化合物とを縮合反応させる。但し、ジエポキシ化合物とブロック剤の混合液にジイソシアネート化合物を添加し、系中でジイソシアネート化合物とブロック剤を反応させつつ、生成したジカーバメート化合物とジエポキシ化合物とを縮合反応させてもよい。

【0057】

R<sub>2</sub>がアルキレンエーテル単位を有するジカーバメート化合物は、アルキレンエーテル単位を有する化合物の存在下で、ジイソシアネート化合物とモノアルコールとを反応させることにより製造することができる。

40

【0058】

例えば主鎖にアルキレンエーテル繰り返し単位を有する末端ジアミンと、ジイソシアネート化合物とモノアルコールとを反応させれば、アルキレンエーテル繰り返し単位とジイソシアネート単位がウレア結合で連結され、両末端がモノアルコールでキャップされたジカーバメート化合物を得ることができる。

【0059】

同様に、主鎖にアルキレンエーテル繰り返し単位を有する末端ジオールと、ジイソシアネート化合物とモノアルコールとを反応させれば、アルキレンエーテル繰り返し単位とジイソシアネート単位がウレタン結合で連結され、両末端がモノアルコールでキャップされたジカーバメート化合物を得ることができる。

50

## 【 0 0 6 0 】

ジエポキシ化合物としては、ジグリシジルエーテル類、ジグリシジルエステル類、線状脂肪族エポキシド類、脂環式エポキシド類などを用いることができる。

## 【 0 0 6 1 】

ジグリシジルエーテル類の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、およびテトラフルオロビスフェノールAなどのビスフェノール類をジグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂、ならびにビスフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、レゾルシノール、ヒドロキノン、およびo-、m-、p-フタル酸ジグリシジルエーテルなどの2価のフェノール類をジグリシジル化したエポキシ樹脂などを挙げることができる。

10

## 【 0 0 6 2 】

なお、R<sub>1</sub>がビスフェノール単位を有する繰り返し単位を有する上記ポリオキサゾリドンを製造するときは、導入すべきビスフェノール単位の量にあわせて調整した使用量の、ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

ジグリシジルエステル類の具体例としては、テレフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸やダイマー酸のジグリシジルエステルなどを挙げることができる。

20

## 【 0 0 6 4 】

線状脂肪族エポキシド類の具体例としては、炭素数2以上15以下のアルカンジオールや炭素数8以上50以下のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油などを挙げることができる。また、脂環式エポキシド類の具体例としては、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、以下商品名で「セロキサイド2021」、「セロキサイド3000」（いずれもダイセル化学工業社製）などを挙げることができる。

## 【 0 0 6 5 】

ジカーバメート化合物とジエポキシ化合物との反応は、ジカーバメート化合物とジエポキシ化合物との混合物を触媒存在下で加熱すればよい。この際、ジエポキシ化合物とジカーバメート化合物とのモル比を所定の範囲とすることが好ましい。より具体的には、ジエポキシ化合物1モル(2当量のエポキシ基)に対して、ジカーバメート化合物を0.8モル以上1.2モル以下添加することが好ましい。ジエポキシ化合物に対するジカーバメート化合物のモル比(ジカーバメート化合物/ジエポキシ化合物)が0.8以上であると、ジエポキシ化合物同士の架橋反応を抑制して、得られる樹脂(ポリオキサゾリドン)の分子量を増加しやすくし、また樹脂のゲル化も抑制できる。また、ジエポキシ化合物に対するジカーバメート化合物のモル比(ジカーバメート化合物/ジエポキシ化合物)が1.2以下であると、過剰のジカーバメート化合物に由来するアロファネート化合物が生成しにくくなるため、得られる樹脂の耐熱性を高めることができる。なお、ジエポキシ化合物に対するジカーバメート化合物のモル比(ジカーバメート化合物/ジエポキシ化合物)は、0.9以上1.2以下とすることが更に好ましい。

30

40

## 【 0 0 6 6 】

ジカーバメート化合物とジエポキシ化合物を上記のモル比で混合するとともに、触媒存在下で加熱して反応させると、その分子鎖末端にアルキルカーバメート基を有するポリオキサゾリドンを得ることができる。この反応は無溶媒で行うこともできるし、非プロトン性極性溶媒中で行うこともできる。非プロトン性極性溶媒の具体例としては、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、エチレングリコールジ

50

メチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、ジグリム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド（DMSO）、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、などを挙げることができる。非プロトン性極性溶媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ

て用いることができる。なお、非プロトン性極性溶媒とともに、非プロトン性極性溶媒と相溶性を有する非極性溶媒を用いることができる。非極性溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、メシチレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素を挙げることができる。非プロトン性極性溶媒と非極性溶媒の混合溶媒に含まれる非極性溶媒の割合は、30質量%以下であることが好ましい。非極性溶媒の含有割合が30質量%超であると溶媒の溶解力が低下してしまい、ポリオキサゾリドンが析出してしまう場合がある。

10

#### 【0067】

ジカーバメート化合物とジエポキシ化合物を混合するには、予め適当な温度に保持したジエポキシ化合物に対して、ジカーバメート化合物をそのまま又は溶媒と混ぜた状態で段階的に又は連続的に滴下して投入すればよい。なお、触媒は、予めジカーバメート化合物と混合しておけばよい。なお、通常30分間以上、好ましくは1時間以上10時間以下、更に好ましくは2時間以上5時間以下かけて滴下する。滴下時間が短過ぎると、濃度に偏りが起こってしまい、望ましくない副反応が起こる場合がある。一方、滴下時間が長過ぎるとジエポキシ化合物の自己反応が起こり易くなる場合がある。

20

#### 【0068】

反応温度は、通常100以上230以下、好ましくは150以上200以下、更に好ましくは160以上180以下である。反応温度が高過ぎると原料が自己反応を起こし易くなる場合がある。一方、反応温度が低過ぎると反応が完結し難く、得られるポリオキサゾリドンの分子量を十分に高めることが困難になる場合がある。また、反応温度が低過ぎるとイソシアヌレート環を多く含んだ樹脂が生成し易くなり、得られる樹脂の可撓性や密着性などの物理的特性が低下する場合がある。なお、反応時間は、通常1時間以上15時間以下、好ましくは2時間以上10時間以下、更に好ましくは4時間以上8時間以下である。

30

#### 【0069】

触媒としては、リチウムブトキシドおよびナトリウムメトキシドなどの金属アルコラート、塩化リチウムおよび塩化アルミニウムなどのルイス酸、前記ルイス酸とトリフェニルホスフィンオキサイドなどのルイス塩基との混合物、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリラウリルメチルアンモニウム、およびベンジルトリブチルアンモニウムなどのクロライド、プロマイド、ヨーダイドおよびアセテートなどの4級アンモニウム塩、トリエチルアミン、ジブチルメチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン-5,1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7,1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、およびN-メチルモルホリンなどの3級アミン類、ならびに1,2-ジメチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、および2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類などを挙げることができる。

40

50

## 【0070】

上記の触媒のなかでも、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - メチルイミダゾールが、オキサゾリドン環が形成される温度領域で高い活性を有するために好ましい。なお、これらの触媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。触媒の使用量は、カーバメート基に対して、通常0.005モル%以上0.2モル%以下、好ましくは0.01モル%以上0.1モル%以下である。

## 【0071】

上記の触媒とともに、ブロック剤の解離を促進する解離促進剤を用いることもできる。解離促進剤の具体例としては、錫、亜鉛、鉛などの有機金属塩などを挙げることができる。解離促進剤の使用量は、カーバメート基に対して、通常0.005モル%以上0.1モル%以下である。

10

## 【0072】

なお、分子鎖末端に一級アミノ基(-NH<sub>2</sub>)を有するポリオキサゾリドンは、ジカーバメート化合物とジエポキシ化合物を反応させた後、加水分解することによって製造することができる。

## 【0073】

## 1 - 1 - 2 . 成分 ( I I ) : 無機フィラー

無機フィラーは、保護膜形成層のウエハへの貼付性を高め、かつ形成される保護膜の耐熱性を高めることができる。

20

## 【0074】

無機フィラーの具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、タルク、焼成タルク、カオリン、焼成カオリン、マイカ、クレー、窒化アルミニウム、ガラスなどを挙げることができる。これらのうち、シリカが好ましく、球状シリカがより好ましい。球状シリカの平均粒子径は、2 μm以上8 μm以下程度であることが好ましい。

## 【0075】

上記貼付性および耐熱性を高める観点から、無機フィラーの含有量は、ベースポリマー100質量部に対して、90質量部以上170質量部以下であることが好ましく、105質量部以上160質量部以下であることがより好ましい。

30

## 【0076】

## 1 - 1 - 3 . 成分 ( I I I ) : タッキファイヤ

タッキファイヤは、保護膜形成層のウエハへの密着性を高めることができる。

## 【0077】

タッキファイヤの具体例としては、スチレン系、テルペン系、ロジン系タッキファイヤなどを挙げることができる。また、保護膜形成層のウエハへの密着性をより高める観点からは、タッキファイヤの軟化点は、100 以上140 以下であることが好ましい。

## 【0078】

上記密着性を高め、かつ形成された保護膜の靱性を高めてダイシング時のチップ飛びなどを抑制する観点から、タッキファイヤの含有量は、ベースポリマー100質量部に対して、25質量部以上95質量部以下であることが好ましく、30質量部以上80質量部以下であることがより好ましい。含有量が上記範囲にあると、ウエハへの密着性と膜の靱性に優れ、好ましい。

40

## 【0079】

## 1 - 1 - 4 . 成分 ( I V ) : 可塑剤

可塑剤は、低温における保護膜形成層のウエハへの貼付性を高めることができる。

## 【0080】

可塑剤の具体例としては、アルキルエステル化合物、ポリアルキレンエーテル、ホスファゼン化合物などを挙げることができる。

## 【0081】

50

保護膜形成層のウエハへの密着性、ならびに形成される保護膜の靱性、ウエハへの密着性および耐熱性を高める観点から、可塑剤の含有量は、ベースポリマー 100 質量部に対して、0 質量部以上 40 質量部以下であることが好ましく、0 質量部以上 20 質量部以下であることがより好ましい。

【0082】

1-1-5. 成分(V): シランカップリング剤

シランカップリング剤は、保護膜形成層のウエハへの濡れ性を高めて、保護膜形成層のウエハへの密着性を高めることができる。これにより、シランカップリング剤は、低温における保護膜形成層のウエハへの貼付性を高めることができる。

【0083】

シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス( -メトキシエトキシシラン)、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。これらのうち、ウエハへの濡れ性をより効率的に高め得ることから、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【0084】

上記低温における保護膜形成層のウエハへの貼付性を高める観点から、シランカップリング剤の含有量は、ベースポリマー 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 15 質量部以下であることが好ましく、5 質量部以上 11 質量部以下であることがより好ましい。

【0085】

1-1-6. 成分(VI): 黒色染料または黒色顔料

黒色染料または黒色顔料は、半導体チップへの光の透過を抑制して、半導体チップの耐久性を高めることができる。

【0086】

黒色染料または黒色顔料の具体例としては、ニグロシン系およびアゾ系の有機染料または黒色顔料を挙げることができる。

【0087】

上記半導体チップの耐久性を高める観点からは、黒色染料または黒色顔料染料の含有量は、ベースポリマー 100 質量部に対して、1.0 質量部以上 12 質量部以下であることが好ましい。

【0088】

1-1-7. その他の成分

保護膜形成層は、上述した以外にも、消泡剤、レベリング剤および表面張力調整剤などの成分を含んでもよい。これらの成分の含有量は、ベースポリマー 100 質量部に対して、0.0005 質量部以上 10 質量部以下とすることができる。

【0089】

1-1-8. その他

保護膜形成層の厚みは特に限定されないが、取り扱い性を高める観点からは、5 μm 以上 100 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上 75 μm 以下であることがより好ましく、20 μm 以上 50 μm 以下であることがさらに好ましい。

【0090】

1-2. 離型フィルム

離型フィルムは、保護膜形成層を支持する可撓性のキャリアフィルムであり、通常、保護膜形成層の片面、または両面に接して配置される。

【0091】

離型フィルムは、低透湿性の樹脂からなるフィルムが好ましい。このような樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、およびエチレン/環状オレフィン共重合体などが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0092】

離型フィルムの厚みは、15  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、15  $\mu\text{m}$ 以上75  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。離型フィルムの厚みが上記範囲内であると、樹脂組成物の離型フィルムへの塗工性および付着性がより高まる。また、離型フィルムの厚みが上記範囲内であると、得られるドライフィルムのロール性や強靱性が向上するとともに、コスト面でも有利である。

## 【0093】

## 1-3. その他の層

フィルムは、保護膜形成層を保護するための保護フィルムを、上記離型フィルムとは逆の面に有していてもよい。

## 【0094】

保護フィルムは、上記離型フィルムと同様に低透湿性の樹脂からなるものが好ましい。なお、保護フィルムは透明である必要はない。保護フィルムは容易に剥離できることが望ましく、保護フィルムと保護膜形成層との間の接着力が、離型フィルムと保護膜形成層との間の接着力より低いことが好ましい。保護フィルムを構成する樹脂の具体例としては、エチレン/環状オレフィン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、およびポリプロピレンなどが挙げられる。

## 【0095】

保護フィルムの厚みは、5  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下程度とすることができる。

## 【0096】

## 1-4. フィルムの製造方法

フィルムは、例えば以下の方法により製造することができる。フィルムは、保護膜形成層の材料（たとえば、上述した成分（I）～（VI）を混合して得られるワニス）を押出金型のリップから押し出す熔融押出法でフィルム状に成形してもよいし、上記材料を塗工基材に塗工した後の溶媒を蒸発させる熔融キャスト法でフィルム状に成形してもよい。

## 【0097】

これらのうち、フィラーの分散性およびフィルムの厚みをより制御しやすくする観点からは、熔融キャスト法が好ましい。塗工基材上へのワニスの塗布は、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、コンマコーター、およびカーテンコーターなどを用いる公知の方法で行うことができる。塗布されたワニスの乾燥は、熱風乾燥機、または遠赤外線もしくは近赤外線を用いた乾燥機などを使用すればよい。乾燥温度は、通常50以上150以下であり、70以上140以下であることが好ましい。また、乾燥時間は、通常2分以上30分以下である。

## 【0098】

このようにして成形された保護膜形成層には、離型フィルムを積層してもよい。たとえば、熔融キャスト法を採用するとき、上述した離型フィルム上にワニスを塗布して乾燥させてもよいし、塗工基材で保護された面と反対の保護膜形成層の面に離型フィルムをかぶせてもよい。また、熔融押出法で成形された保護膜形成層に離型フィルムをかぶせてもよい。

## 【0099】

## 1-5. 効果

上述の保護膜形成層を有するフィルムを用いて、ファンイン構造およびファンアウト構造などを有するウエハレベルチップサイズパッケージ（WL-CSP）を製造すると、均一性の高い保護膜を、チップ裏面に簡便に短時間で形成できる。また、上述の保護膜形成層から形成した保護膜は、機械研削によってチップ裏面に形成された微小な傷を埋めるため、上記微小な傷に由来する、ダイシング時のクラック発生を抑制できる。

## 【0100】

## 2. 半導体チップの製造方法

上述の保護膜形成層を有するフィルムは、以下の工程による、半導体チップの製造、特にウエハレベルチップサイズパッケージ（WL-CSP）の製造、に用いることができ

10

20

30

40

50



る。

【0101】

工程(1)：表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面に、上述のフィルムが有する保護膜形成層を貼付する。

工程(2)：上記保護膜形成層が貼付された半導体ウエハを加熱して、上記保護膜形成層から保護膜を形成する。

工程(3)：前記保護膜を有する半導体ウエハをダイシングし、個片化された半導体チップを得る。

【0102】

工程(1)において、半導体ウエハは、基板と、基板上に形成された金属層からなる回路とを有するものであればよい。

10

【0103】

基板は特に限定されず、シリコンウエハ、ガリウム・砒素などの化合物半導体ウエハ、ガラス基板、セラミック基板、FPCなどの有機材料基板、および精密部品などの金属材料など種々の基板を用いることができる。回路は、エッチング法、リフトオフ法などの公知の方法で形成できる。

【0104】

貼付前に、ウエハの裏面を研削してもよい。このとき、表面の回路を保護するため、ウエハの回路が形成された面に表面保護シートを貼付してもよい。裏面研削は、グラインダーなどの公知の手段により行うことができる。研削後のウエハの厚みは、通常は20 μm以上500 μm以下程度である。

20

【0105】

貼付時のラミネート温度は特に限定されないが、半導体チップをより短時間で製造する観点からは、80 以下であることが好ましく、60 以下であることがより好ましい。上述した保護膜形成層は、80 以下(または60 以下)の低温でも、ウエハへの貼付性が良好である。

【0106】

フィルムが保護フィルムなどを有しているときは、貼付前に保護フィルムを剥離してもよい。また、フィルムが離型フィルムなどを有しているときは、貼付後に離型フィルムを剥離してもよい。

30

【0107】

工程(2)において、加熱の温度は、100 以上180 以下とすることが好ましく、120 以上170 以下とすることがより好ましい。また、加熱は、5分以上30分以下行うことが好ましく、5分以上20分以下行うことがより好ましい。上述した保護膜形成層は、ウエハへの密着性が高いため、より短時間の加熱でも、ウエハに十分に密着することができる。

【0108】

なお、上記加熱は保護膜のウエハへの密着性を高めるためのものであり、保護膜を硬化させるための加熱またはエネルギー線の照射は、本発明では必ずしも必要ではない。

【0109】

40

工程(3)において、ダイシングは、ダイシングシートを用いる方法などの公知の方法で行うことができる。ダイシングは、ウエハと保護膜との積層体を、ウエハ表面に形成された回路毎に、ウエハと保護膜をともに切断するように行う。これにより、ダイシングシート上に個片化された、裏面に保護膜を有する半導体チップが得られる。

【0110】

ダイシングされたチップは、コレットなどによってピックアップしてもよい。

【0111】

上述の保護膜形成層を有するフィルムを用いる半導体チップの製造方法によれば、均一性の高い保護膜を、チップ裏面に簡便かつ短時間で形成でき、しかも機械研削によってチップ裏面に微小な傷が形成されたとしても、かかる傷は保護膜により埋められているので

50

、ダイシング工程時にクラックが発生しにくくなる。

【実施例】

【0112】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の合成例において使用した原料は、特に断りが無い限りは東京化成工業社製の試薬である。

【0113】

1. ポリオキサゾリドンの合成

(合成例1) ポリアルキレンエーテルを主鎖とする末端2級ジアミン(XTJ-2DA)の合成

3 Lのセパラブルフラスコに、2 kgのポリアルキレンエーテルを主鎖とする末端1級ジアミン(商品名「RT-1000」、Huntsman社製)、502.5 gのイソブチルアクリレート、および423.2 gの純水を投入し、攪拌しながら75 で3時間加熱した。続いて、1694 gのキシレン、および0.4938 gのフェノチアジンを加え、窒素バブリングしながら、100 で1時間、更に減圧下130 で90分加熱した後、系内の水とキシレンを留去し、2446 gのポリアルキレンエーテルを主鎖とする末端2級ジアミン(固形分濃度98.90%)を得た。

【0114】

(合成例2) : ポリオキサゾリドン1(POX1)の合成

3 Lの4つ口セパラブルフラスコに、308.4 gの合成例1で得られた末端2級ジアミン、214.8 gのトルエン、および112.3 gのイソプロピルアルコール(IPA)を投入し、70 に昇温、保持した後に、154.1 gの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(三井化学社製 MDI-PH)を123.3 gのトルエンに溶解させて調製した、277.5 gのMDI-PHトルエン溶液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、80 に昇温して3時間加熱した。続いて803.7 gのジメチルアセトアミド(DMAc)を加え希釈し、温度を160 まで昇温させながら、トルエンとIPAを留去した。続いて、160 に保持したままで10.3 gの水酸化テトラキス[ トリス(ジメチルアミノ) ホスホラニリデンアミノ] ホスフォニウム(PZO)を38.4 gのDMAcに溶解させて得た、48.7 gのPZO DMAc溶液を添加した後に、58.2 gのエポキシ樹脂(商品名「エポミック R139S」三井化学社製)および230.9 gのエポキシ樹脂(商品名「JER-1003F」三菱化学社製)をDMAc 536.9 gに溶解させて得られた、825.9 gのエポキシ樹脂DMAc溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に160 で3時間加熱しながら、溶媒を留去し、ポリオキサゾリドン1(POX1)の36.5重量% DMAc溶液を得た。続いて、得られた溶液をPETフィルム上に塗布後、130 で10分間乾燥し、PETフィルムから剥離して厚み25 μmの自立膜を得た。得られた自立膜の20 以上300 以下の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置(TAインスツルメント社製 RSA-3、測定周波数1 Hz)で測定した結果、50 における貯蔵弾性率は188 MPa、300 における貯蔵弾性率は1.5 MPaであった。

【0115】

(合成例3、4) : ポリオキサゾリドン2、3(POX2、3)の合成

原料および溶媒の投入量を表1に示す通りに実施した以外は合成例2と同様の方法で、ポリオキサゾリドン2(POX2)39.6質量%のDMAc溶液およびポリオキサゾリドン3(POX3)40.1質量%のDMAc溶液を調製した。

【0116】

10

20

30

40

【表 1】

		POX1	POX2	POX3
初期仕込	XTJ-2DA (g)	308.4	395.7	471.4
	トルエン (g)	214.8	350	350
	IPA (g)	112.3	100	100
MDI-PH トルエン溶液	MDI-PH (g)	154.1	158	150.2
	トルエン (g)	123.3	160	150
希釈溶剤	DMAc (g)	803.7	831	932
PZO DMAc 溶液	PZO (g)	10.3	11.2	8.0
	DMAc (g)	38.4	21.0	15.0
エポキシ樹脂 DMAc 溶液	1003F (g)	230.9	251.5	181.5
	139S (g)	58.2	62.0	44.7
	DMAc (g)	536.9	582.2	420.1
固形分濃度 (%)		36.5	39.6	40.1
50°Cにおける E' (MPa)		188	90.2	1.6
300°Cにおける E' ' (MPa)		1.5	1.4	0.56

## 【0117】

## 2. 多層フィルムの合成

## (実施例 1)

253 g の POX2 の DMAc 溶液 (39.6 重量%)、146.7 g のシリカフィラー (商品名「EXR-4」、龍森社製)、18.3 g の可塑剤としてのホスファゼン化合物 (商品名「ラビトル FP-390」、伏見製薬所製)、73.3 g のタッキファイヤとしての  $\alpha$ -メチルスチレン/スチレン共重合体 (商品名「FTR-2140」三井化学社製) の 50%メチルエチルケトン (MEK) 溶液、10 g のシランカップリング剤 (商品名「KBM-403」、信越シリコーン社製)、および 9.35 g の黒色染料としてのニグロシン系染料 (「NUBIAN BLACK TH-827」オリエント化学工業製) を混合して得たワニス を PET フィルム上に塗布し、130 °C で 10 分間乾燥して、厚み 25  $\mu$ m の保護膜形成層と PET からなる多層フィルムを得た。

30

## 【0118】

## (実施例 2、比較例 1~4)

ワニスを表 2 に示す配合で調製した以外は、実施例 1 と同様の手法で多層フィルムを得た。

## 【0119】

## 3. 評価

得られた保護膜形成層を有する多層フィルムを用いて、ウエハへの貼付性、ウエハへの密着性、ダイシング性、ピックアップ性、はんだリフロー耐性を以下の方法で評価した。結果は表 2 に示す。

40

## 【0120】

## &lt; 動的粘弾性測定 &gt;

得られた多層フィルムの保護膜形成層から PET フィルムを取り除いて自立膜とし、動的粘弾性測定装置 (TA インストルメント社製 RSA-3、測定周波数 1 Hz) を使用して、20 以上 300 以下の範囲で保護膜形成層の E'、E'' を測定した。

## 【0121】

## &lt; ウエハへの貼付性評価 &gt;

50

8インチウエハを60℃、または80℃に加温されたステージ上に真空チャックし、前記の通り作成したPET/保護膜形成層からなる多層フィルムを、保護膜形成層をウエハ側にしてローラー圧力0.2MPa、ローラースピード1mm/secでラミネートした後、PETフィルムを保護膜形成層から剥離し、ウエハ上に保護膜を形成した。PETフィルムを剥離する際に保護膜形成層が全くウエハに貼り付かず、PETフィルム側にくっついてくるものを貼付性良好と判断し、60℃で貼り付け性良好なものを○、60℃では貼り付けられないが、80℃で貼り付け性良好なものを○、80℃でも貼り付け性良好でないものを×とした。

【0122】

<ウエハとの密着性評価>

80℃ホットステージ上で加温されたウエハ上に多層フィルムをラミネートしたサンプルを160℃で10分加熱した後、保護膜型層上のPETフィルムを除去してから、ウエハ/保護膜形成層間の密着力を90°ピール試験(剥離速度:100mm/min)で評価した。剥離力が10kN/25mm以上のものを○、10kN/25mm未満のものを×とした。

10

【0123】

<ダイシング性評価>

ウエハへの貼付性評価と同様の方法で8インチウエハ上に保護膜を形成し、160℃で10分間加熱した後、ダイサーにて5mm角にダイシングした。ダイシング時のチップ飛びが無く、ダイシング後のチップ欠けがないものを○、チップ飛び、またはチップ欠けがあるものを×とした。

20

【0124】

<ピックアップ性評価>

ダイシングされたチップを多層フィルム側から押し上げて、容易に取り外せるかを評価した。取り外しが可能であり、保護膜がチップ裏面に残るものを○、取り外しが困難、または保護膜がチップ裏面から剥がれてしまうものを×とした。

【0125】

<はんだリフロー耐性評価>

ウエハへの貼付性評価と同様の方法で8インチウエハ上に保護膜を形成し、160℃で10分間加熱した後、ピーク温度を220℃と260℃にセットしたリフロー炉(商品名「SX-1508」、千住金属社製)内を0.4m/minの速度で流し、保護膜にふくれ等の変形やウエハからの剥離が無いものを○、保護膜にふくれ等の変形やウエハからの剥離があるものを×と評価した。

30

【0126】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合	POX1 36.5%DMAC溶液(g)	0	274.0	0	0	0
	POX2 39.6%DMAC溶液(g)	252.5	0	0	0	252.5
	POX3 40.1%DMAC溶液(g)	0	249.4	0	249.4	0
	EXR-4(g)	146.7	146.7	183.4	146.7	146.7
	FTR-2140	73.3	146.7	146.7	36.7	73.3
	50%シクロヘキサノン溶液(g)	18.3	0	36.7	0	0
(IV) 可塑剤	10	10	10	10	10	10
(V) シランカップリング剤	9.35	9.9	11	9.9	9.9	11
(VI) 黒色染料	74.5	89.5	91.1	89.5	89.5	74.5
溶媒	87	80	552	341	32	12
50°Cにおける E'(MPa)	0.6	0.7	0.5	0.6	0.6	5.4
20°C~300°Cの E''/E'の最大値	△	○	×	×	○	○
ウエハへの貼付性	○	○	-	-	×	×
ウエハへの密着性評価	○	○	-	-	×	×
ダイシング性評価	○	○	-	-	×	×
ピックアップ性評価	○	○	-	-	×	×
はんだリフロー耐性評価	○	○	-	-	○	×
評価						

P O X 2 または P O X 3 を主成分とする、50 における貯蔵弾性率  $E'$  が 50 M P a 以上 300 M P a 以下であり、20 以上 300 以下における貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の比  $E''/E'$  が常に 1 未満である樹脂組成物を用いると、低温かつ短時間で半導体チップの裏面に保護膜を製造することができ、製造された保護膜の密着性、ダイシング性、ピックアップ性および耐熱性も十分であった。

【0128】

一方で、50 における貯蔵弾性率  $E'$  が 300 M P a より大きい樹脂組成物を用いると、低温かつ短時間では樹脂組成物が十分に貼付されず、半導体チップの裏面に保護膜を製造することはできなかった。

【0129】

また、50 における貯蔵弾性率  $E'$  が 50 M P a 未満である樹脂組成物を用いると、低温かつ短時間で半導体チップの裏面に保護膜を製造したときに、保護膜の密着性、ダイシング性およびピックアップ性が良好な保護膜を製造することはできなかった。

【0130】

20 以上 300 以下において貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の比  $E''/E'$  が 1 以上となる樹脂組成物を用いると、製造された保護膜ははんだリフロー時にウエハから剥離しやすかった。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 8 K	5/54	(2006.01)	C 0 8 K	5/54
C 0 8 L	93/04	(2006.01)	C 0 8 L	93/04
C 0 8 J	5/18	(2006.01)	C 0 8 J	5/18 C F G

(72)発明者 畦崎 崇

千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 鎌田 潤

千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA22 AA58 AB26 AC10 AC16 AE09 AF20Y AF58 AH13 BA02  
BB02 BC02  
4J002 AE052 AF022 BC032 CE002 CH023 CM021 DE136 DE146 DF016 DJ016  
DJ036 DJ046 DJ056 DL006 EH007 EW157 EX018 EX068 EX078 FD016  
FD023 FD027 FD099 FD208 FD342 GF00 GQ05  
5F063 AA29 BA18 CC33 EE29