

明 細 書

発明の名称：

半導体ウエハ用保護フィルム及び半導体チップの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体ウエハ用保護フィルム及び半導体チップの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体チップの実装面積を小さくするためや、低背化をするために、フリップチップ接続法が用いられている。該接続法では、表面に回路及び接続用バンプが形成されたウエハをダイシングして半導体チップを得、該チップの表面を基板に向けて接続した後、半導体チップを保護するために樹脂封止等を行なう。

[0003] 上記ダイシング工程において回転刃の振動などによりチップが損傷する（以下「チッピング」という）ことを防止すると共に樹脂封止に代わる封止膜として作用するチップ用保護膜形成用シートが知られている（特許文献１、特許文献２）。

[0004] またＩＣカードの捻り防止の為に、線膨張係数の低い補強材を用いたもの（特許文献３）、ＩＣカード内の半導体チップの割れ防止の為に補強材を用いたものが知られている（特許文献４）。

[0005] 上記チップ用保護膜はウエハの裏面に貼付して使用される。従って、ダイシング工程において、回転刃によって最後に切断されるのは、該保護膜である。しかし、該保護膜に含まれる樹脂成分は延伸性を有するため切れ難く、また、回転刃に目詰まりを起こして回転刃を振動させ、ウエハを損傷させるという問題がある。

[0006] ＩＣカードの捻り防止の為に、線膨張係数の低い補強材を用いた場合、ＩＣカードに捻りや曲げの応力が掛かった際に、補強材が全体に無い場合は、弾性率の低い半導体チップの無い部分で応力緩和が可能であるが、全体に補

強材が入っている場合は、薄い半導体チップが捻りや曲げ応力を受けて割れてしまう。

[0007] ICカード内の半導体チップに補強材を貼り付ける方法では、複数回の硬化工程や、接着剤のはみ出し、補強層の位置ずれや傾き、接着剤厚さ不均質による補強強度のバラツキによる、品質のバラツキや生産性の著しい低下が発生する。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-280329号公報

特許文献2：特開2004-260190号公報

特許文献3：特開平10-24686号公報

特許文献4：特開2000-268152号公報

発明の概要

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ダイサーによる切断特性に優れる半導体ウエハ用保護フィルムおよび生産性の高い半導体チップの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するために、本発明によれば、

基材フィルムと、該基材フィルムの上側に形成された保護膜とを備える半導体ウエハ用保護フィルムであって、前記保護膜が下記（A）～（E）成分を含有するものであることを特徴とする半導体ウエハ用保護フィルムを提供する。

（A）フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、及び（メタ）アクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種：100質量部、

（B）エポキシ樹脂：5～200質量部、

（C）繊維状無機充填材以外の充填材：100～400質量部、

（D）エポキシ樹脂硬化触媒：触媒量、及び

(E) 繊維状無機充填材：25～5000質量部

[0011] このような半導体ウエハ用保護フィルムの保護膜は、繊維状無機充填材を有することにより、半導体ウエハをダイシングして半導体チップを得る際に、チッピングを防止することができる。また、この半導体ウエハ用保護フィルムの保護膜は抗折強度が高く、市場で使用された際の曲げ応力によるチップの割れを防止することができる。

[0012] また、前記保護膜が補強層と接着層とからなり、

前記接着層は下記(A)～(D)成分を含有してなるものであり、前記補強層は下記(E)成分を含有してなるものであることが好ましい。

(A) フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、及び(メタ)アクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種：100質量部、

(B) エポキシ樹脂：5～200質量部、

(C) 繊維状無機充填材以外の充填材：100～400質量部、

(D) エポキシ樹脂硬化触媒：触媒量、及び

(E) 繊維状無機充填材：1000～5000質量部

[0013] このように、保護膜が、補強層と接着層との2層からなるものであれば、より一層、半導体チップのチッピングの防止と抗折強度が向上し、高い生産性を実現することができる。

[0014] また、前記(A)成分におけるフェノキシ樹脂が、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂又はビスフェノールF型フェノキシ樹脂であり、前記(B)成分のエポキシ樹脂が、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂又は液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂であることが好ましい。

[0015] このような(A)成分及び(B)成分の組み合わせであれば、より一層、半導体ウエハ用保護フィルムがダイサーによる切断特性に優れるものとなる。

[0016] また、本発明では、半導体ウエハをダイシングして半導体チップを製造する方法であって、前記半導体ウエハ用保護フィルムを前記半導体ウエハに貼りつけて、一括でダイシングを行うことにより、裏面に前記半導体チップと

同一サイズの保護膜を有する半導体チップを製造することを特徴とする半導体チップの製造方法を提供する。

[0017] このような半導体チップの製造方法であれば、切断時のチップングが抑制されたものとなり、更に、半導体チップ裏面に有する保護膜の抗折強度が高いものとなるために、半導体チップの高い生産性を実現することができる。

発明の効果

[0018] 本発明の半導体ウエハ保護フィルムは、保護膜が繊維状無機充填材を有することにより、ダイサーにより切断し易く、半導体チップのチップングの防止と抗折強度が向上し、高い生産性を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の半導体ウエハ用保護フィルムの一例を示す断面図である。

[図2]本発明の半導体ウエハ用保護フィルムの別の一例を示す断面図である。

[図3]本発明の半導体ウエハ用保護フィルムの更に別の一例を示す断面図である。

る。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、

基材フィルムと、該基材フィルムの上側に形成された保護膜とを備える半導体ウエハ用保護フィルムであって、前記保護膜が下記 (A) ～ (E) 成分を含有するものであることを特徴とする半導体ウエハ用保護フィルムであれば、切断特性に優れる半導体ウエハ用保護フィルムとなることを見出した。

(A) フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、及び (メタ) アクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種：100 質量部、

(B) エポキシ樹脂：5～200 質量部、

(C) 繊維状無機充填材以外の充填材：100～400 質量部、

(D) エポキシ樹脂硬化触媒：触媒量、及び

(E) 繊維状無機充填材：25～5000 質量部

[0021] (A) フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、及び (メタ) アクリル樹脂からな

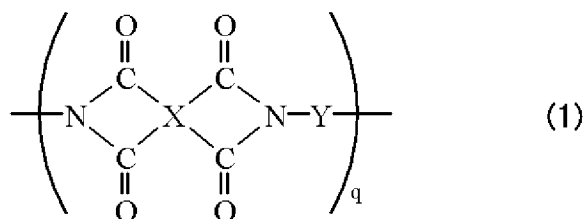
る群より選ばれる少なくとも１種

フェノキシ樹脂は、エピクロルヒドリンとビスフェノールAもしくはビスフェノールF等から誘導される樹脂である。好ましくは、GPCで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量が10,000～200,000、より好ましくは20,000～100,000、最も好ましくは30,000～80,000である。重量平均分子量が前記下限値以上のものは、膜を形成することが容易であり、一方、前記上限値以下のものは、微細な回路パターンを有する基板表面の凹凸に沿う十分な柔らかさを得ることできるために好ましい。

[0022] フェノキシ樹脂の例としては、商品名PKHC、PKHH、PKHJで市販されているもの（いずれも巴化学社製）、ビスフェノールA及びビスフェノールF混合タイプの商品名エピコート4250、エピコート4275、エピコート1255HX30で市販されているもの（いずれも日本化薬社製）、臭素化エポキシを用いたエピコート5580BPX40（いずれも日本化薬社製）、ビスフェノールAタイプの商品名YP-50、YP-50S、YP-55、YP-70で市販されているもの（いずれも東都化成社製）、商品名JERE E1256、E4250、E4275、YX6954BH30、YL7290BH30で市販されているもの（いずれもジャパンエポキシレジン社製）などがあげられる。上述した重量平均分子量を有する点で、JERE E1256が好ましく使用される。該フェノキシ系ポリマーは末端にエポキシ基を有し、これが後述する（B）成分と反応する。

[0023] ポリイミド樹脂としては、下記繰返し単位を含むものを使用することができる。

[化1]

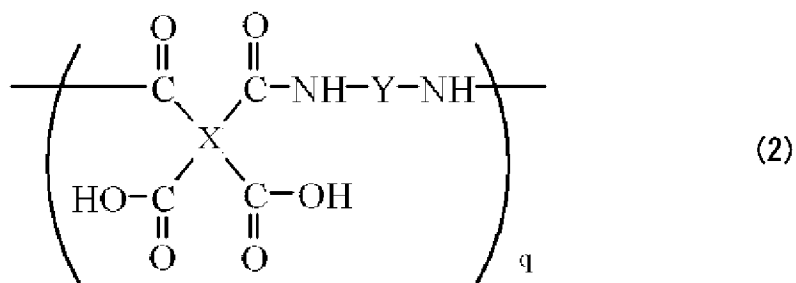


(式中、Xは芳香族環又は脂肪族環を含む四価の有機基、Yは二価の有機基、qは1～300の整数である。)

[0024] 好ましくは、GPCで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量が10,000～200,000、より好ましくは20,000～100,000、最も好ましくは30,000～80,000である。重量平均分子量が前記下限値以上のものは、膜を形成することが容易であり、一方、前記上限値以下のものは、微細な回路パターンを有する基板表面の凹凸に沿う十分な柔らかさを得ることできるために好ましい。

[0025] 上記ポリイミド樹脂は、下記繰り返し単位を有するポリアミック酸樹脂を、常法により脱水、閉環することで得ることができる。

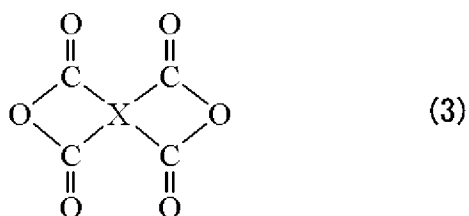
[化2]



(式中、X、Y、qは上で定義したとおりである。)

[0026] 上式で表されるポリアミック酸樹脂は、下記構造式(3)

[化3]



(但し、Xは上記と同様の意味を示す。)

で表されるテトラカルボン酸二無水物と、下記構造式(4)



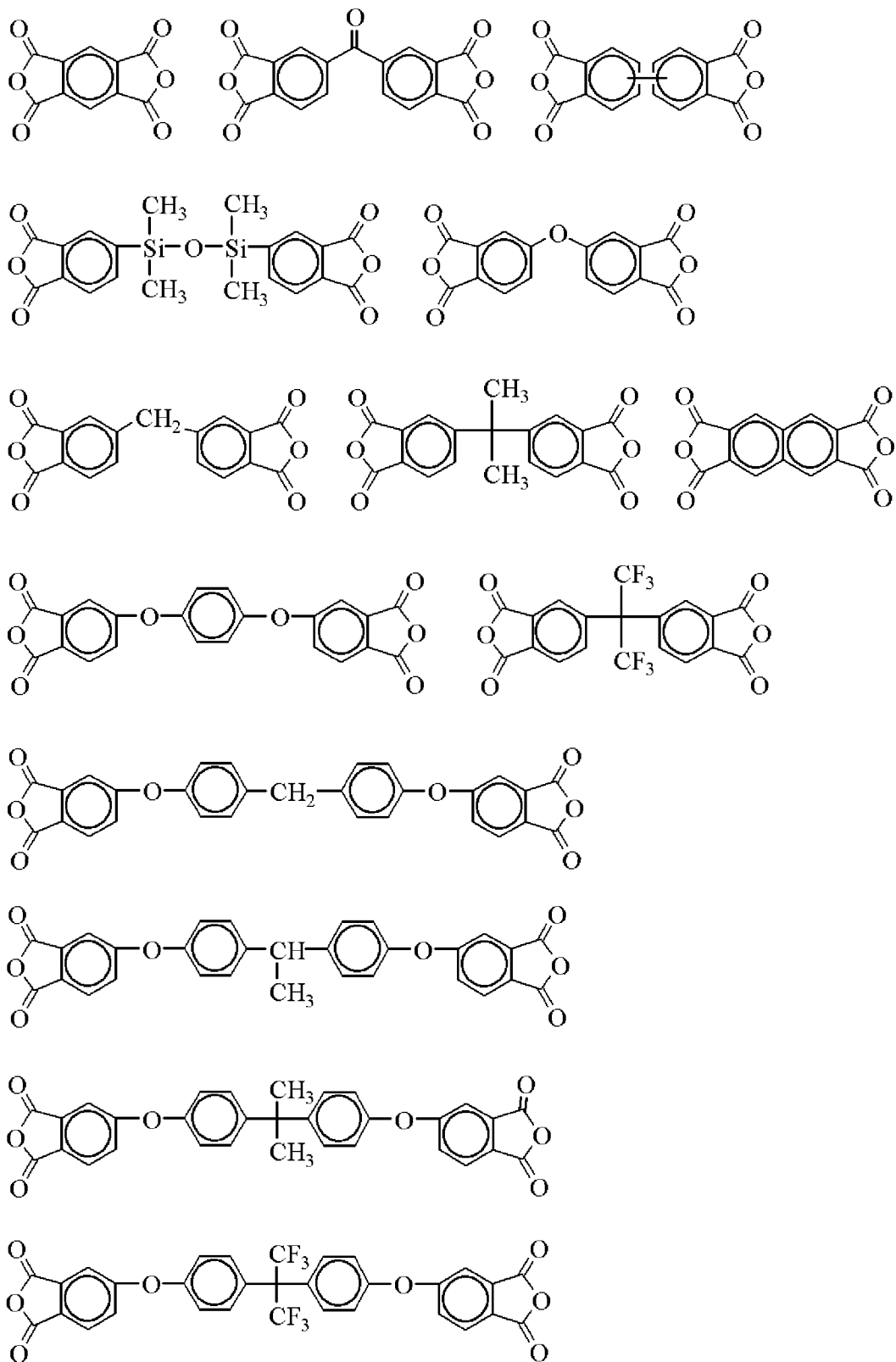
(但し、Yは上記と同様の意味を示す。)

で表されるジアミンを、常法に従って、ほぼ等モルで、有機溶剤中で反応させることによって得ることができる。

[0027] ここで、上記式（３）で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、下記のもものが挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

[0028]

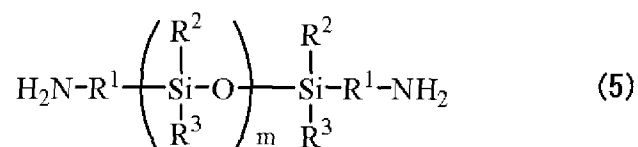
[化4]



[0029] 上記式（４）で表されるジアミンのうち、好ましくは１～８０モル％、更

に好ましくは 1～60 モル%が、下記構造式 (5) で表されるジアミノシロキサン化合物であることが、有機溶剤への溶解性、基材フィルムに対する接着性、低弾性、柔軟性の点から望ましい。

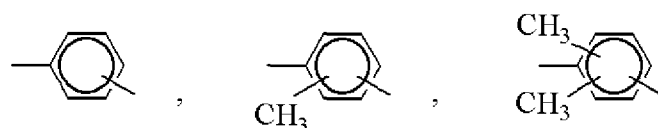
[0030] [化5]



(式中、 R^1 は互いに独立に炭素数 3～9 の二価の有機基であり、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、非置換もしくは置換の炭素原子数 1～8 の一価炭化水素基であり、 m は 1～200 の整数である。)

[0031] 上記炭素原子数 3～9 の二価の有機基である R^1 としては、例えば、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 等のアルキレン基、下記式

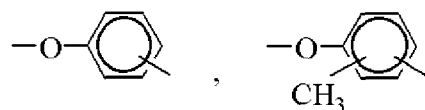
[0032] [化6]



のいずれかで表されるアリーレン基、アルキレン・アリーレン基、

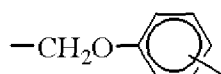
$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ 等のオキシアルキレン基、下記式

[0033] [化7]



のいずれかで表されるオキシアリーレン基、下記式

[0034] [化8]



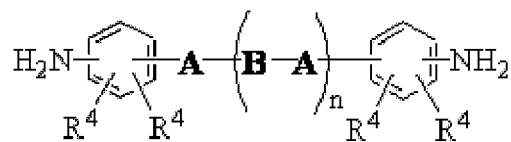
で表されるオキシアルキレン・アリーレン基等の、エーテル結合を含んでも

1×1 の行列 A は、 $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ と表すことができる。このとき、 A の逆行列 A^{-1} は、 $A^{-1} = \frac{1}{\det A} \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix}$ と表すことができる。ここで、 $\det A = ad - bc$ は行列 A の行列式と呼ばれる。行列 A が可逆であるための必要十分条件は、 $\det A \neq 0$ であることである。

3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]パーフルオロプロパン等の芳香族環含有ジアミン等が挙げられ、好ましくはp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等である。

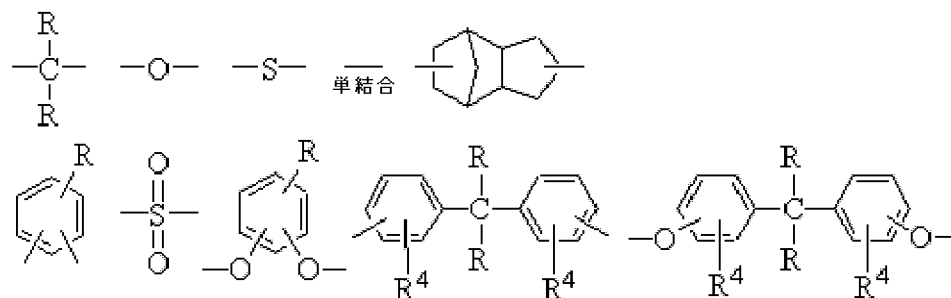
[0037] 好ましくは、ポリイミド樹脂は、接着性の点から、フェノール性の水酸基を有する。該フェノール性の水酸基は、ジアミン化合物として、フェノール性の水酸基を有するものを用いることにより備えることができ、このようなジアミンとしては、例えば、下記構造のものが挙げられる。

[化9]



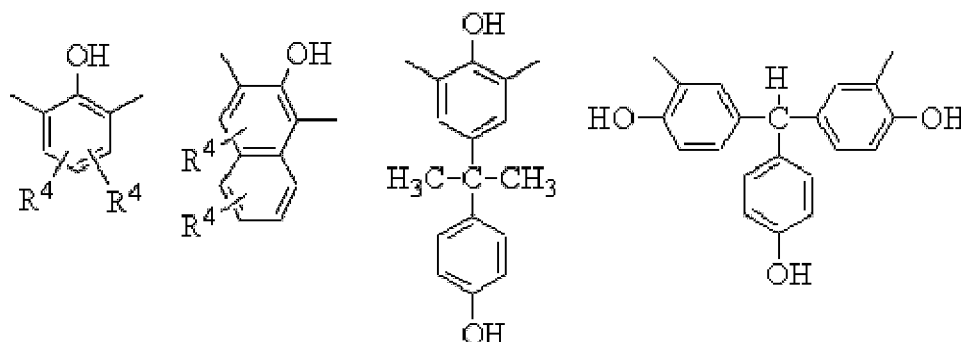
式中、Aは下記のいずれかの基

[化10]



式中、Bは下記のいずれかの基

[化11]

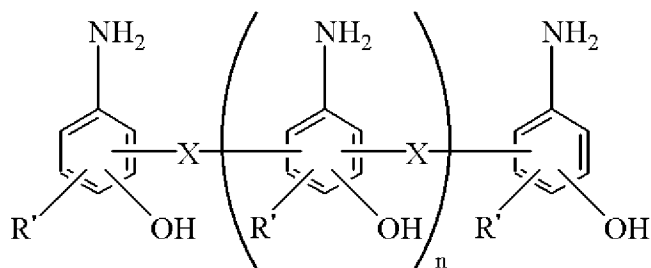


(式中、 R^4 は、互いに独立に、水素原子又はフッ素、臭素、よう素などのハロゲン原子、あるいはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、トリフルオロメチル基、フェニル基などの非置換又は置換の炭素原子数1～8の一価炭化水素基であり、各芳香環に付いている置換基は異なってもよく、 n は0～5の整数である。A、Bはおのおの1種単独でも、2種以上の組み合わせでもよい。Rは水素原子、ハロゲン原子又は非置換もしくは置換の一価炭化水素基である。)

[0038] 上記 R^4 の非置換又は置換の炭素原子数1～8の一価炭化水素基としては、例えば、上記 R^2 および R^3 について例示したものと同様のもの、ならびにエチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ヘキシニル基等のアルキニル基等を挙げることができる。

[0039] また、他のフェノール性水酸基を有するジアミンとして以下のものが挙げられる。

[化12]

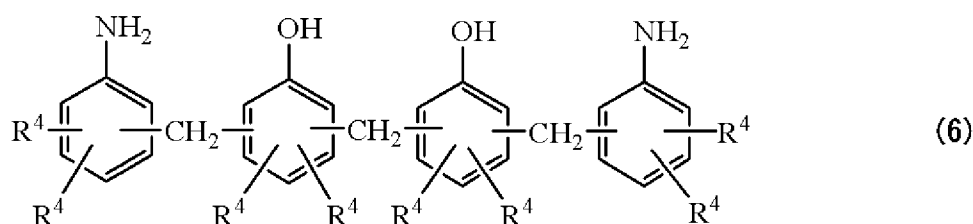


(上式中、 R' は水素原子、フッ素、臭素、よう素などのハロゲン原子、又

は炭素数 1 ～ 8 の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、トリフルオロメチル基、フェニル基などの非置換又はハロゲン置換の 1 価炭化水素基であり、各芳香族環に付いている置換基は異なってもよく、X は単結合、メチレン基、又はプロピレン基である。n は上で定義したとおりである。）

[0040] 上記フェノール性水酸基を有するジアミン化合物の中でも、特に下記式（6）で表されるジアミン化合物が好ましい。

[0041] [化13]

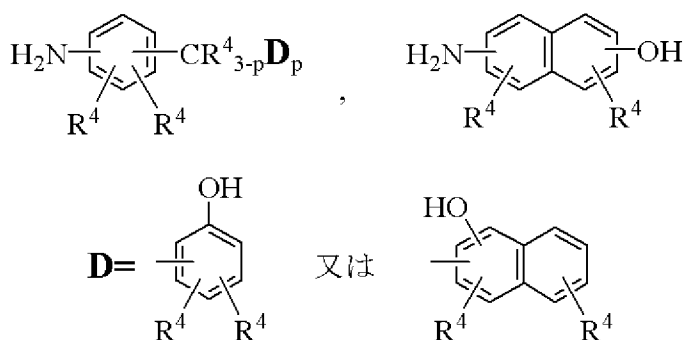


（式中、R⁴は上で定義したとおりである。）

[0042] 上記フェノール性の水酸基を有するジアミン化合物の配合量としては、ジアミン化合物全体の 5 ～ 60 質量%、特に 10 ～ 40 質量%であることが好ましい。該配合量がこの範囲内のポリイミドシリコーン樹脂を用いると、接着力が高く、且つ、柔軟な接着層を形成する組成物が得られる。

[0043] なお、フェノール性水酸基の導入のためにフェノール性水酸基を有するモノアミンを用いることもでき、その例としては下記の構造を有するモノアミンが挙げられる。

[0044] [化14]



（式中、R⁴は上記と同じであり、各芳香環に付いている置換基は異なっても構わない。D は 1 種単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。また、

pは1～3の整数である。)

[0045] フェノール性水酸基を有するモノアミンを用いる場合、この配合量としては、ジアミン化合物全体に対して1～10モル%が好ましい。

[0046] ポリアミック酸樹脂は、上述の各出発原料を、不活性な雰囲気下で溶媒に溶かし、通常、80℃以下、好ましくは0～40℃で反応させて合成することができる。得られたポリアミック酸樹脂を、通常、100～200℃、好ましくは150～200℃に昇温させることにより、ポリアミック酸樹脂の酸アミド部分を脱水閉環させ、目的とするポリイミド樹脂を合成することができる。

[0047] 上記溶媒としては、得られるポリアミック酸に不活性なものであれば、前記出発原料を完全に溶解できるものでなくともよい。例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドが挙げられ、好ましくは非プロトン性極性溶媒、特に好ましくはN-メチルピロリドン、シクロヘキサノン及びγ-ブチロラクトンである。これらの溶媒は、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いることができる。

[0048] 上記の脱水閉環を容易にするためには、トルエン、キシレンなどの共沸脱水剤を用いるのが望ましい。また、無水酢酸/ピリジン混合溶液を用いて低温で脱水閉環を行うこともできる。

[0049] なお、ポリアミック酸及びポリイミド樹脂の分子量を調整するために、無水マレイン酸、無水フタル酸などのジカルボン酸無水物及び/又はアニリン、n-ブチルアミン、上記に挙げたフェノール性の水酸基を有するモノアミンを添加することもできる。但し、ジカルボン酸無水物の添加量は、テトラカルボン酸二無水物100質量部当たり、通常、0～2質量部であり、モノアミンの添加量は、ジアミン100質量部当たり、通常、0～2質量部である。

[0050] (メタ)アクリル樹脂としては、たとえば、(メタ)アクリル酸エステル

モノマーおよび（メタ）アクリル酸誘導体から導かれる構成単位とからなる（メタ）アクリル酸エステル共重合体が挙げられる。ここで（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては、好ましくはアルキル基の炭素数が1～18である（メタ）アクリル酸アルキルエステル、たとえば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル等が用いられる。また、（メタ）アクリル酸誘導体としては、たとえば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル等を挙げるができる。

[0051] メタクリル酸グリシジル等を共重合して（メタ）アクリル樹脂にグリシジル基を導入することにより、後述する熱硬化型接着成分としてのエポキシ樹脂との相溶性が向上し、また硬化後のガラス転移温度（ T_g ）が高くなり耐熱性も向上する。また、ヒドロキシエチルアクリレート等でアクリル系ポリマーに水酸基を導入することにより、チップへの密着性や粘着物性のコントロールが容易になる。

[0052] （メタ）アクリル樹脂の重量平均分子量は、100,000以上であることが好ましく、より好ましくは150,000～1,000,000である。また（メタ）アクリル樹脂のガラス転移温度は、20℃以下であることが好ましく、より好ましくは-70～0℃程度であって常温（23℃）においては粘着性を有する。

[0053] （B）エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は、前記（A）成分とは異なる樹脂であり、かつ、エポキシ当量が50～5000 g/eqのものであることが好ましく、より好ましくは100～500 g/eqである。

このようなエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（特に、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂又は液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂）；レゾルシノール、フェニルノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール類のグリシジルエーテル；ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリ

コールなどのアルコール類のグリシジルエーテル；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸などのカルボン酸のグリシジルエーテル；アニリンイソシアヌレートなどの窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したグリシジル型もしくはアルキルグリシジル型のエポキシ樹脂；ビニルシクロヘキサンジエポキシド、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-ジシクロヘキサニカルボキシレート、2-（3，4-エポキシ）シクロヘキシル-5，5-スピロ（3，4-エポキシ）シクロヘキサニ-*m*-ジオキサンなどのように、分子内の炭素-炭素二重結合をたとえば酸化することによりエポキシが導入された、いわゆる脂環型エポキシドを挙げることができる。その他、ビフェニル骨格、ジシクロヘキサジエン骨格、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を用いることができる。

[0054] これらの中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（特に、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂又は液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂）、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。これらエポキシ樹脂の2種以上を組み合わせてもよい。

[0055] （B）エポキシ樹脂は、（A）成分100質量部に対して5～200質量部、好ましくは10～200質量部、より好ましくは50～150質量部配合される。このような割合で、（A）成分と（B）成分を配合すると、硬化前には適度なタックを示し、ウエハへの貼付作業を安定して行なうことができ、また硬化後には、強度に優れた保護膜を得ることができる。

[0056] （A）成分と（B）成分との組み合わせは、（A）成分におけるフェノキシ樹脂が、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂又はビスフェノールF型フェノキシ樹脂であり、前記（B）成分のエポキシ樹脂が、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂又は液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂であることが好ましい。

[0057] （C）繊維状無機充填材以外の充填材

（C）成分の充填材としては、繊維状無機充填材以外の無機充填材（非繊

維状無機充填材)、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラック、銀粒子等の導電性粒子及びシリコーン樹脂粉末、例えば、ジメチルポリシロキサンを架橋した構造を持つ架橋型球状ジメチルポリシロキサン微粉末(特開平3-93834号公報)、架橋型球状ポリメチルシルセスキオキサン微粉末(特開平3-47848号公報)、架橋型球状ポリシロキサンゴム表面をポリメチルシルセスキオキサン粒子で被覆してなる微粉末(特開平7-196815号公報、特開平9-20631号公報)を使用することができる。

[0058] 該充填材の配合量は、(A)成分100質量部に対して、100~400質量部、好ましくは150~350質量部である。該配合量が前記下限値以上の場合では、充填材の配合目的である低吸水性、低線膨張性等を十分に達成することができる。低吸水性が達成できない場合に、半導体デバイスが吸湿信頼性試験において不合格となり、低線膨張係数が達成できない場合に、半導体ウェハ用保護フィルムとシリコンウエハの複合体の硬化時に線膨張係数のミスマッチが発生して、大きな反りが発生して、その後のダイシングが不可能となる。一方、前記上限値以下の場合では、保護層形成用組成物の粘度を高めすぎる恐れがなく、基材フィルムに塗付する際の流動性が悪くなる恐れがなく、保護膜のシリコンウエハへの低温での貼りつけが困難となる恐れがなく、ウエハと半導体ウェハ用保護フィルムの複合体が大きく反ることを防止することができる。充填材の含有率は保護膜の30~80質量%であることが好ましい。

[0059] シリカとしては溶融シリカ、結晶シリカが使用される。シリカの平均粒径は、0.1~10 μ mが好ましく、より好ましくは0.5~7 μ mである。シリカの平均粒径がこの範囲内にあると、塗布された保護膜(接着層)の表面の良好な平滑性が得られる。また、近年、接着層の厚みとしては、15~50 μ mが要求されることが多いが、シリカの平均粒径が前記範囲内にあると、2次凝集した粒子が存在しても、該要求を満たしやすい。

[0060] 表面がポリオルガノシルセスキオキサン樹脂で被覆されたシリコーンゴム

微粒子は、上述の公報（特開平 7-196815 号公報、特開平 9-20631 号公報）に記載された方法で作ることができ、又は、シリコーン複合パウダー KMP 600 シリーズ（信越化学工業（株）製）として市販されているものを使用することができる。好ましくは粒径の点から、KMP 600 が使用される。

[0061] (C) 充填材は、好ましくは無機充填材、より好ましくはシリカ、最も好ましくは爆燃法で製造されたシリカが使用される。該シリカは、樹脂分によって濡れ易くなり、定法に従い表面処理されている。表面処理剤としては、その汎用性とコストメリットなどからシラン系（シランカップリング剤）が好ましい。シランカップリング剤としては該アルコキシシランとしては、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピル-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、（3、4-エポキシシクロヘキシル）メチルトリメトキシシラン、（3、4-エポキシシクロヘキシル）メチルトリエトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリプロポキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチ

ルトリプトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリフェノキシシラン、 γ -（3、4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、 γ -（3、4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリエトキシシラン、 δ -（3、4-エポキシシクロヘキシル）ブチルトリメトキシシラン、 δ -（3、4-エポキシシクロヘキシル）ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、N- β -（アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルナジック酸無水物等、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランが好ましく用いられる。

[0062] （D）エポキシ樹脂硬化触媒

エポキシ樹脂硬化触媒としては、加熱されて硬化するタイプ、所謂熱活性型潜在性エポキシ樹脂硬化剤が好ましい。例えば、ジシアンジアミド、イミダゾール化合物、各種オニウム塩、二塩基酸ジヒドラジド化合物等を挙げることができ、これらの2種以上を組み合わせ用いてもよい。該硬化触媒の量は、触媒として有効な量（触媒量）であればよいが、通常、エポキシ樹脂100質量部に対して、0.1～20質量部で使用され、好ましくは1～12質量部用いられる。

[0063] （E）繊維状無機充填材

繊維状無機充填材としては、ガラス繊維、ケイ酸カルシウム繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、窒化珪素、チタン酸カリウムなどのセラミックスウイスカーやセラミックファイバー、金属繊維等が挙げられる。これらの中では、ガラス繊維が最も好ましい。また、ガラス繊維の形態は特に特定されるものではなく、ロービング、ストランド、チョップドストランド、ミルドファイバー、ガラスパウダーと称されるストランドの粉碎品等のいずれでも良い。

[0064] （E）成分の繊維状無機充填材の形状などは特に制限されるものではない

が、例えば、ガラス繊維および炭素繊維の場合は、繊維径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であるものが好ましく、さらには $15 \sim 60 \mu\text{m}$ であるものが好ましい。また、アスペクト比（繊維長さ／繊維径の比）が成形体中において、3以上になるものが好ましく、さらには5以上になるものが好ましい。

繊維径が $10 \mu\text{m}$ 以上であれば、その製造が困難となる恐れがなく、 $100 \mu\text{m}$ 以下であれば、成形体の機械的性質、特に衝撃強さが低下する恐れがないために好ましい。また、アスペクト比が3以上であれば、補強効果が十分に得られるために好ましい。

[0065] 保護膜の補強効果を向上させる方法として、繊維状の無機充填材がランダムに保護膜中に分布したものより、平面状ランダムに分布したガラス不織布（日本バイリーン社製 ガラス不織布 キュムラス）や、長尺の繊維を網目状に編んだもの（日東紡社製 IPC規格3313 ガラスクロス等）を用いたものが好ましい。そのマトリックス樹脂としては、保護膜が（B）成分としてエポキシ樹脂を含有するために、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が好ましく使用される。

[0066] 繊維状無機充填剤は、保護膜中にランダムに分散させても良いが、保護膜が接着層と補強層で2層構造になっており、繊維状無機充填剤が補強層のみに分散していることが好ましい。補強層のマトリックス樹脂としては、接着層の樹脂を用いても良い。

繊維状無機充填剤は、保護膜中に分散させる場合は、上記（A）成分のフェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、及び（メタ）アクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種を100質量部に対して、25から5000質量部が好ましい。より好ましくは40から3000質量部である。該配合量が前記下限値以上であれば、保護膜が高線膨張係数となって大きく反る恐れがなく、ダイシング時にチッピングの原因となって抗折強度低下を招く恐れがないために好ましい。また該配合量が前記上限値以下である場合は、保護膜のシリコンウエハに対する接着面の平滑性が低下する恐れがなく、接着力の低下を引き起こす恐れがなく、抗折強度が高いものとなる。

[0067] その他の成分

本発明の保護膜は、上述した成分に加えて、エポキシ樹脂の硬化剤、各種の添加剤を含むことができる。硬化剤としては、フェノール樹脂、例えば、アルキルフェノール、多価フェノール、ナフトール等のフェノール類とアルデヒド類との縮合物等が用いられ、好ましくはフェノールノボラック樹脂、*o*-クレゾールノボラック樹脂、*p*-クレゾールノボラック樹脂、*t*-ブチルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンクレゾール樹脂、ポリパラビニルフェノール樹脂、ビスフェノールA型ノボラック樹脂、ビスフェノールF型ノボラック樹脂、あるいはこれらの変性物等が用いられる。

[0068] 添加剤としては、顔料、染料等が挙げられ、これらを配合して、本発明における保護膜を着色すると、レーザーマーク性能が向上する。さらに、保護膜とチップ裏面との接着性・密着性を向上させる目的で、シランカップリング剤を添加することもできる。その他、難燃剤、帯電防止剤等を配合してよい。

[0069] 本発明の半導体ウエハ用保護フィルムの硬化後の弾性率としては10～100GPaが好ましい。硬化後の弾性率が10GPa以上であれば、抗折時の曲げ応力に対して半導体ウエハ用保護フィルムが十分に耐えることができ、抗折強度低下の原因となる恐れがない。また弾性率が100GPa以下の場合には、半導体ウエハ用保護フィルムとシリコンウエハの複合硬化物が反った場合に、シリコンウエハ側に大きな応力が発生して、チッピングが多く発生する恐れがなく、抗折強度の低下につながる恐れがない。

[0070] 半導体ウエハ用保護フィルム

本発明における半導体ウエハ用保護フィルムは、図1～図3に示すように、基材フィルム1と、該基材フィルム1の上側に形成された保護膜2とを備える半導体ウエハ用保護フィルム10である。そして、保護膜2が上述した(A)～(E)成分を含有するものである。

図1は、(E)成分の繊維状無機充填材3が保護膜2中にランダムに分散されている形態の半導体ウエハ用保護フィルム10である。

図2は、保護膜2が、補強層3'と接着層4とからなるものであり、接着

層4は(A)～(D)成分を含有してなるものであり、補強層3'は(E)

成分を含有してなるものである。補強層3'としては、ガラスクロス等が好

ましい。この場合は、繊維状無機充填材の含有量は、(A)成分100質量

部に対して25～1000質量部であることが好ましい。

図3は、保護膜2が、補強層3'と接着層4とからなるものであり、接

着層4は(A)～(D)成分を含有してなるものであり、補強層3'は

(E)成分を含有してなるものである。補強層3'としては、プリプレグ(

例えばエポキシ樹脂が含浸したガラスクロス等)が好ましい。この場合は、

繊維状無機充填材の含有量は、(A)成分100質量部に対して1000～

5000質量部であることが好ましい。半導体ウエハに対する配置としては

反りの防止の為に、線膨張係数が小さくなる配置方法が好ましく、半導体ウ

エハ(不図示)、接着層4、補強層3'、となることが好ましい。

[0071] 本発明の半導体ウエハ用保護フィルム10の作成方法として、以下の(方法1

)～(方法3)が挙げられるが、これらの方法に制限されるものではない。

(方法1) 溶剤で分散させた、上記(A)～(D)成分を含む接着層組成物

中に繊維状無機充填剤((E)成分)を常法により混合分散し、下記の方法

にて基材フィルム1上に塗布して保護膜2を形成し、接着層と補強層が一体

となった半導体ウエハ用保護フィルム10を作成する(図1)。

(方法2) 基材フィルム1上に網目状の繊維状無機充填剤((E)成分)か

らなる補強層3'を配置して、その上から溶剤で分散させた、上記(A)～

(D)成分を含む接着層組成物を塗布して、接着層4と補強層3'が傾斜的

に配置した2層構造の保護膜2を有する半導体ウエハ用保護フィルム10を

作成する(図2)。

(方法3) ストリック樹脂を含浸させた網目状の繊維状無機充填材((E

)成分)からなるフィルム状の補強層3'と、下記の方法にて接着層組成

物((A)～(D)成分)から作成したフィルム状の接着層4とを貼り合わ

せた2層構造の保護膜2を有する半導体ウエハ用保護フィルム10を作成す

る（図３）。

[0072] （方法１）における保護膜２や（方法２）及び（方法３）における接着層４は、基材フィルム１上に上記対応する成分を混合して得られる組成物を、厚み５～１００μm、好ましくは１０～６０μmになるように、グラビアコーター等公知の方法で施与して得ることができる。なお、上記の組成物は、必要に応じ、溶剤、例えばシクロヘキサノンに分散させて塗布することができる。

[0073] 基材フィルム１としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアイミドフィルム等が用いられる。保護膜２を硬化した後に、基材フィルム１を剥離する場合には、耐熱性に優れたポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアイミドフィルムが好ましく用いられる。また、その際、該基材フィルムの表面にシリコーン樹脂等を塗布して離型処理を施し、又は、基材フィルム１と保護膜２の間に、剥離性の層を形成してもよい。

[0074] 基材フィルム１の膜厚は５～２００μm、好ましくは１０～１５０μm、特に好ましくは２０～１００μm程度である。

[0075] 半導体ウエハ用保護フィルムは、例えば、以下の方法で使用する。

（１）表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面に、本発明における半導体ウエハ用保護フィルムの保護膜を貼付する工程、

（２）半導体ウエハ用保護フィルムの基材フィルムを剥離する工程、

（３）加熱して保護膜を硬化する工程、

（４）半導体ウエハおよび保護膜をダイシングする工程。

ここで、工程（３）と（４）は、逆の順であってもよい。

[0076] 上記（４）のダイシング工程は、ダイシングシートを用いて、定法に従い行うことができる。ダイシングにより、裏面に保護膜を有する半導体チップが得られる。該チップを、コレット等の汎用手段によりピックアップして、基板上に配置する。本発明の半導体ウエハ用保護フィルムを用いることによって、チップ切断面に微小な損傷が発生し難くなり、半導体装置を高い歩留

まりで製造することができる。

実施例

[0077] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0078] 保護層形成用組成物の調製

約50質量部のシクロヘキサノンに、表1に示す質量部の(A)成分を溶解した。得られた溶液と、表1に示す量の他の成分を混合して、固形分約70質量%の組成物を得た。

[0079] 表1に示す各成分及び以下で用いる成分は以下のとおりである。

(A) 成分
フェノキシ樹脂：M_w約60,000、JER 1256 (ジャパンエポキシレジン社製)
ポリイミド樹脂1：合成法を後述する。

アクリル樹脂1：アクリル酸ブチル55質量部、メタクリル酸メチル15質量部、メタクリル酸グリシジル20質量部、及びアクリル酸2-ヒドロキシエチル15質量部の共重合体（重量平均分子量90万、ガラス転移温度-28℃）

(B) 成分

エポキシ樹脂：RE310S（日本化学社製）、25℃の粘度15P

a. s

(C) 成分

シリカ：SC2050、平均粒径0.5μm、最大粒径5μm、KB

M-403処理品、(株)フタツクス社製

(D) 成分

ジシアノジアミド(DICY-7)：ジャパニエポキシレジン社製

(E) 成分

エポキシ含浸ガラスクロス EGT-7 タイプS：有沢製作所社製

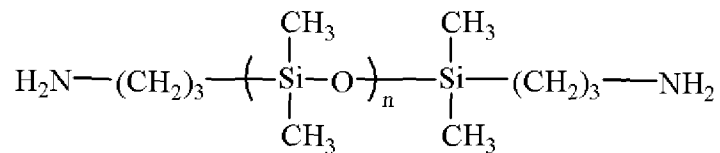
ガラスクロス：日東紡社製 IPC規格3313 ガラスクロス

ガラス繊維：日本電気硝子製ミルドファイバーGP-10MA（繊維径10 μ m、平均繊維長70 μ m、アスペクト比7）

[0080] ポリイミド樹脂1の合成

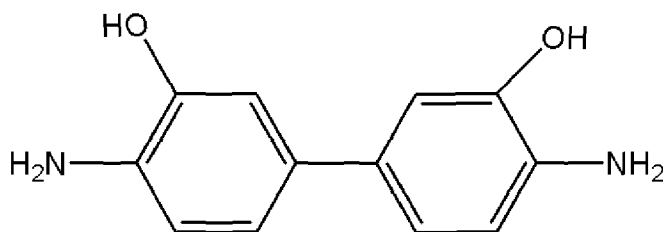
還流冷却器を連結したコック付きの25ml水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、下記構造式で表わされるジアミノシロキサン（KF-8010、信越化学社製）49.01質量部、反応溶媒として2-メチルピロリドン100質量部を仕込み、80℃で攪拌し、ジアミンを分散させた。これに酸無水物として6FDA（2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン）42.68質量部と2-メチルピロリドン100質量部との溶液を滴下して室温で2時間攪拌反応を行うことにより、酸無水物リッチのアミック酸オリゴマーを合成した。

[化15]



次に、下記式：

[化16]



で示されるフェノール性水酸基を有するジアミン（HAB、和歌山精化製）8.31質量部と100質量部の2-メチルピロリドンとを、還流冷却器が連結されたコック付きの25ml水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに仕込み、分散させ、前出の酸無水物リッチのアミック酸オリゴマーを滴下した後、室温で16時間攪拌し、ポリアミック酸

溶液を合成した。その後、キシレン25 mlを投入してから温度を上げ、約180°Cで2時間還流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、180°Cでキシレンを除去した。反応終了後、大過剰のメタノール中に得られた反応液を滴下し、ポリマーを析出させ、減圧乾燥して、骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド樹脂を得た。

得られたポリイミド樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示すポリアミン酸に基づく吸収は現れず、1780 cm^{-1} 及び1720 cm^{-1} にイミド基に基づく吸収を確認し、3500 cm^{-1} にフェノール性水酸基に基づく吸収を確認した。得られた樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は55,000であり、官能基当量は760 g/eq であった。

[0081] 半導体ウエハ用保護フィルム の作成

(実施例1〜5と比較例1)

表1に示す接着層組成物液(塗工液1〜5)を作成し、実施例では115 μm のエポキシアクリル樹脂補強層上に、比較例では50 μm のSU304補強層上に、20 μm の層厚になるように接着層を塗布して、110°Cで10分間加熱乾燥して、135と70 μm の保護膜を形成した。

[0082] (実施例6)

75 μm のガラスクロス IFC規格3313を、シリコンで表面処理した38 μm のPETフィルム上に配置して、その上から表1の塗工液1を接着層が15 μm の厚さになるように塗布して、110°Cで10分間加熱乾燥して、90 μm の保護膜を形成した。

[0083] (実施例7)

表2のガラス繊維入りの塗工液6をシリコンで表面処理した38 μm の

PETフィルム上に保護膜が $50\mu\text{m}$ の厚さになるように塗布して、 110°C で10分間加熱乾燥して、 $50\mu\text{m}$ の保護膜を形成した。
(尚、塗工液6は、塗工液1中にガラス繊維が入った組成となる。)

[0084] (比較例2, 3)

塗工液4, 5を用いる以外は、実施例7と同様の方法で、 $135\mu\text{m}$ の保護膜を形成した。

[0085] 引張弾性率

得られた保護フィルムを、 $175^\circ\text{C}/4$ 時間で硬化させた後、 5mm 幅、 40mm 長さの短冊状サンプルを作成して、測定用サンプルとした。セイコーインスルメツツDMA6100を用い、 1Hz 、歪幅 $10\mu\text{m}$ 、 0°C から 200°C まで $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した時の、 25°C のデータを引張弾性率とした。

[0086] ダイシンク試験

得られた保護フィルムを、テクノビジョン F M-114を用いて、 50°C で、厚み $75\mu\text{m}$ のシリコン・ウエハ(8インチの未研磨ウエハを、ダイスコ(株)社製、DAG-810を用いてポリグラインド研磨して、 $75\mu\text{m}$ 厚としたウエハ)に貼り付けた。保護フィルム付シリコン・ウエハを乾燥機で $175^\circ\text{C}/4$ 時間硬化させて、保護フィルムを硬化した。該保護フィルム付シリコン・ウエハを下記条件で $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 角のチップにダイシンクし、得られたチップ40個の切断端面を観察して、 $50\mu\text{m}$ 以上のチップシクが無い場合、合格とした。

[0087] ダイシンク条件

装置：DISCO ダイサー DAD-341

カット方法：シングル

ダイシンク刃：ZH05-SD3500-N1-70EE

刃回転数： 3000rpm

刃速度： $30\text{mm}/\text{sec}$

ダイヤモンドの厚み $110\mu\text{m}$ 、ダイヤモンドの切り込み：
 $50\mu\text{m}$

[0088] 抗折強度測定試験

先のダイヤモンド試験で得られた $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 角のチップ40個の抗折強度を下記条件で測定し、平均値を測定結果とした。結果を表3に示す。

[0089] 抗折強度測定条件

装置：島津社 オートグラフ

抗折治具： 4mm 幅 楔形

支点間距離： 6mm

楔形治具速度： $0.01\text{m}/\text{min}$

[表1] [0090]

接着層組成物					
(A)	フェノキシ樹脂	JER1256	100	塗工液1	塗工液5
	ポリイミド樹脂	ポリイミド樹脂1	100	塗工液2	塗工液4
(B)	フェノキシ樹脂	フェノキシ樹脂1	95	塗工液1	塗工液5
	エポキシ樹脂	RE310S	95	塗工液2	塗工液4
(C)	充填材(シリカフラウー)	SC2050 KBM-403	300	塗工液1	塗工液5
(D)	硬化触媒	DICY-7	5	塗工液2	塗工液4
	希釈溶剤	シクロヘキサノ	333	塗工液3	塗工液5

[表2] [0091]

保護膜組成物			
(A)	フェノキシ樹脂	JER1256	100
(B)	エポキシ樹脂	RE310S	95
(C)	充填材(シリカフラウー)	SC2050 KBM-403	300
(D)	硬化触媒	DICY-7	5
	希釈溶剤	シクロヘキサノ	366
(E)	ガラス繊維	GP-10MA	50

[0092]

[表3]

		実施例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
接着層		塗工液	塗工液	塗工液	塗工液	塗工液	塗工液	塗工液	塗工液	塗工液	塗工液	塗工液	塗工液
EGF-1	タイツ	○	○	○	○	○							
エポキシ	115um												
補強層2	SUS304									○			
金属薄膜	50um												
補強層3	IPG規格3313								○				
ガラスクロス													
膜厚(um)		135	135	135	135	135	90	50	70	135	135	4.8	
充填材含有率	wt%	60%	60%	60%	60%	75%	60%	33%	60%	33%	67%	15	
引張弾性率	GPa	25	25	25	25	30	35	25	190	3	15	4.5	可
ダイシンク性能	シールドカット	可	可	可	可	可	可	可	不可	可	可	4.8	可
抗折強度(N)		8.0	7.5	7.5	7.5	8.5	9.5	7.5	-	4.5	4.8		

[0093] 実施例 1～7 の保護膜が繊維状無機充填材を含む半導体用保護フィルムは、引張弾性率、ダイシンク性能、抗折強度が高く、半導体チップの高い生産性を実現することができる。一方で、比較例 1～3 の繊維状無機充填材を含まない半導体用保護フィルムは、ダイシンク性能が低く、また、抗折強度も劣っていた。

[0094] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に含有される。

請求の範囲

[請求項1]

基材フイルムと、該基材フイルムの上側に形成された保護膜とを備える半導体ウエハ用保護フイルムであって、前記保護膜が下記（A）～（E）成分を含有するものであることを特徴とする半導体ウエハ用保護フイルム。

（A）フエノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、及び（メタ）アクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種：100質量部、
 （B）エポキシ樹脂：5～200質量部、
 （C）繊維状無機充填材以外の充填材：100～400質量部、
 （D）エポキシ樹脂硬化触媒：触媒量、及び
 （E）繊維状無機充填材：25～500質量部

[請求項2]

前記保護膜が補強層と接着層とからなり、
 前記接着層は下記（A）～（D）成分を含有してなるものであり、
 前記補強層は下記（E）成分を含有してなるものであることを特徴とする請求項1に記載の半導体ウエハ用保護フイルム。

（A）フエノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、及び（メタ）アクリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種：100質量部、
 （B）エポキシ樹脂：5～200質量部、
 （C）繊維状無機充填材以外の充填材：100～400質量部、
 （D）エポキシ樹脂硬化触媒：触媒量、及び
 （E）繊維状無機充填材：1000～5000質量部

[請求項3]

前記（A）成分におけるフエノキシ樹脂が、ビスフエノールA型フエノキシ樹脂又はビスフエノールF型フエノキシ樹脂であり、前記（B）成分のエポキシ樹脂が、液状ビスフエノールA型エポキシ樹脂又は液状ビスフエノールF型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の半導体ウエハ用保護フイルム。

[請求項4] 半導体ウェハをダイシングして半導体チップを製造する方法であって、請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の半導体ウェハ用保護フィルムを前記半導体ウェハに貼りつけて、一括でダイシングを行うことにより、裏面に前記半導体チップと同一サイズの保護膜を有する半導体チップを製造することを特徴とする半導体チップの製造方法。