

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125683 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/301 (2006.01) C09J 201/02 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) H01L 21/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057912
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-084531 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
特願 2010-084447 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢吹 朗 (YABUKI, Akira) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 矢野 正三 (YANO, Shozo) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 玉川 有理 (TAMAGAWA, Yuri) [JP/JP]; 〒1008322

東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

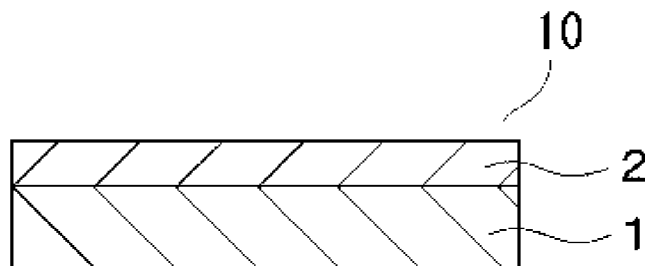
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 10 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ADHESIVE SHEET FOR SEMICONDUCTOR WAFER PROCESSING

(54) 発明の名称: 半導体ウエハ加工用粘着シート

[図1]



(57) Abstract: Even when using a device that bonds a dicing sheet directly to the underside of a wafer, the disclosed adhesive sheet for semiconductor wafer processing can be easily peeled off after a dicing step is finished and can drastically reduce the adherence of contaminants. Said adhesive sheet comprises a radiotransparent resin base film and an adhesive layer formed on top of said resin base film. The adhesive layer may use a radiation-curable resin composition (I) that contains between 0.1 and 10 mass parts of a photopolymerization initiator (b), with a weight-average molecular weight less than 1,000 as measured by gel permeation chromatography calculated with polystyrene as the reference substance, per 100 mass parts of a base resin consisting primarily of a polymer (a) in which a residue, which has a (meth)acryl monomer part with a group containing a radiation-curable carbon-carbon double bond, is bonded to the main-chain repeating unit. Alternatively, the adhesive layer may use a radiation-curable resin composition (II) that contains, per 100 mass parts of a base resin: between 1 and 300 mass parts of a compound that has a weight-average molecular weight of at most 10,000, with each molecule having at least two photopolymerizable carbon-carbon double bonds; and between 0.1 and 10 mass parts of a photopolymerization initiator with a weight-average molecular weight less than 1,000 as measured by gel permeation chromatography calculated with polystyrene as the reference substance.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/125683 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】 本発明は、ウエハ裏面直後にダイシングシートを貼合させる装置においても、ダイシング工程終了後容易に剥離でき、汚染物質の付着を著しく少なくできる半導体ウエハ加工用粘着シートを提供することを課題とする。【解決手段】 放射線透過性の基材樹脂フィルムと、該基材樹脂フィルム上に粘着剤層が形成された半導体ウエハ加工用粘着シートであって、該粘着剤層が、(I) 主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素-炭素二重結合含有基を有する(メタ)アクリル系単量体部を有する残基を結合した重合体(a)を主成分とするベース樹脂100質量部に対し、ゲル透過クロマトグラフィ法によって、ポリスチレンを標準物質として換算された重量平均分子量が1000未満の光重合開始剤(b)0.1~10質量部を含有する放射線硬化性樹脂組成物、または、(II) ベース樹脂100質量部に対し、分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する重量平均分子量が10,000以下の化合物1~300質量部、ゲル透過クロマトグラフィ法によって、ポリスチレンを標準物質として換算された重量平均分子量が1000未満の光重合開始剤0.1~10質量部を含有する放射線硬化性樹脂組成物のいずれかを有した層で構成される半導体ウエハ加工用粘着シート。

明 細 書

発明の名称：半導体ウエハ加工用粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、薄型半導体ウエハを加工する際に使用される、放射線硬化型の粘着剤層を有する半導体ウエハ加工用粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 従来から、ダイパッド上に所定の回路パターンが形成された半導体チップを接着剤で固定することにより、半導体集積回路は製造されている。このとき使用される半導体チップは、例えば以下の方法により製造されている。

(1) 高純度シリコン単結晶をスライスして半導体ウエハとした後、該ウエハ表面にICなどの所定の回路パターンを形成する。

(2) 半導体ウエハ回路面を保護する表面保護テープを貼合して、形成された回路面を保護した上で、該ウエハ裏面を研削機により研削して、ウエハの厚さを100～600 μ m程度まで薄くし、その後表面保護テープを回路面から剥離する。

(3) 半導体ウエハの直径よりもやや大きな中空部分を有する輪状のダイシングフレームにダイシングシートを貼合し、該フレームの中空部分に露出した粘着剤層に前記研削機で研削されたウエハ裏面を貼合する。

(4) ダイシングシートが貼合された面とは反対側（すなわち、回路が形成された側）からダイシングして半導体チップとし、紫外線などの放射線を照射してダイシングシートの粘着剤層の粘着力を低下させて、該チップをダイシングシートの基材フィルム側からニードルで突き上げてピックアップを行う。

[0003] この工程に使用されるダイシングシートは、ダイシング加工中に剥離しない程度の粘着力が必要である一方で、ダイシング後のピックアップ時には、半導体チップを容易に剥離できる程度の低い粘着力でダイシングシートから剥離でき、チップ裏面に粘着剤をはじめとする汚染物質が付着しないことが

必要とされる。

一方、近年、直径300mmの大口径のウエハから厚さ100 μ m以下の薄型の半導体チップを得ることが主流となっている。そこでこの薄型ウエハからいかに問題なく半導体チップを得ることが重要な課題である。

[0004] これに対する解決方法の1つとして、上記の(1)～(3)までを連続装置内で行う、いわゆるインライン製造装置や(2)と(3)の工程を速やかに行う製造方法などが提案されている(例えば、特許文献1、2参照)。例えばインライン製造装置では、(2)のウエハ裏面の研削工程と(3)のウエハ裏面へのダイシングシートの貼合工程が連続で行われる。このため、インライン製造装置内では半導体ウエハや半導体チップの破損を少なくすることができる。この装置では、ウエハ裏面の酸化被膜が生成する前に、ダイシングシートを貼合させる。

しかし、従来の粘着剤層を有するダイシングシートでは、ウエハ裏面に酸化被膜が生成した後に貼合されていたので、この場合にはうまく剥離できたものでも、同様にインライン製造装置で使用してもうまく剥離できないという問題が生じることとなった。

また、従来の製造工程では、ダイシングシートをウエハ裏面に酸化被膜が生成した後に貼合されていたので、この場合にはうまく剥離できた従来の粘着剤層を有するダイシングシートをインライン製造装置で同様に使用してもうまく剥離できないという問題が生じることとなった。

[0005] また他の解決方法の1つとして、ダイパッド上に半導体チップを固定する際に使用される接着剤をフィルム状に成形したものを、予めダイシングテープの粘着剤層に積層した、いわゆるダイシングダイボンドシートが提案されている。このダイシングダイボンドシートを使用する際には、通常のダイシングシートと同様にウエハ裏面に貼合されるが、粘着剤層とともに接着剤層もダイシングされる。このシートには接着剤層が貼合されているため、テープ全体の強度が増し、シート自体が薄型ウエハの強度を補強する効果を有する。このため薄型ウエハのダイシングをうまく行うことができる。しかし、

ダイシング終了後に接着剤層は半導体チップ裏面に残して、接着剤層と粘着剤層間で剥さなければならない。そこで粘着剤層として特定の放射線硬化型のものを用いたシートが使われている。最近、ダイシング工程後の放射線照射量を上げ、半導体チップの製造工程のスピードアップが行われている。しかし放射線照射量が多いと発熱量が多く、ダイシング工程後の放射線照射工程で発生した熱により接着剤層と粘着剤層との剥離が困難になるという問題が生じている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-343756号公報

特許文献2：特開2004-40114号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、ウエハ裏面直後にダイシングシートを貼合させる装置においても、ダイシング工程終了後容易に剥離でき、汚染物質の付着を低減できる半導体ウエハ加工用粘着シートを提供することを課題とする。

また本発明は、粘着剤層上にさらに接着剤層が設けられた半導体ウエハ加工用粘着シートにより、接着剤層と粘着剤層とをピックアップ工程で容易に剥離して、接着剤層付きの半導体チップを得ることができる半導体ウエハ加工用粘着シートを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、(I) 基材樹脂フィルム上に、特定の放射線硬化性のアクリル系重合体を主成分とするベース樹脂と特定の分子量の光重合開始剤を含有する放射線硬化性樹脂組成物を用いて、粘着剤層を形成した半導体ウエハ加工用粘着シート、または(I I) アクリル系重合体に放射線重合性化合物と特定の分子量の光重合開始剤を含有する樹脂組成物の放射線重合性の粘着剤層を形成した半導体ウエハ加工用粘

着シート、のいずれかを用いれば、それぞれ上記課題を解決できることを見出した。本発明はその知見に基づきなされたものである。

すなわち、本発明は、

<1>放射線透過性の基材樹脂フィルムと、該基材樹脂フィルム上に粘着剤層が形成された半導体ウエハ加工用粘着シートであって、該粘着剤層が

(i-1) 主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素-炭素二重結合含有基を有する(メタ)アクリル系単量体部を有する残基を結合したアクリル系重合体(a)を主成分とするベース樹脂100質量部に対し、

(i-i-i) ゲル透過クロマトグラフィ(以下、「GPC」という)法によって、ポリスチレンを標準物質として換算された重量平均分子量が1000未満の光重合開始剤(b)0.1~10質量部

を含有する放射線硬化性樹脂組成物を用いた層で構成されていることを特徴とする半導体ウエハ加工用粘着シート、

<2>放射線透過性の基材樹脂フィルムと、該基材樹脂フィルム上に粘着剤層が形成された半導体ウエハ加工用粘着シートであって、該粘着剤層が

(i-2) アクリル系重合体100質量部に対し、

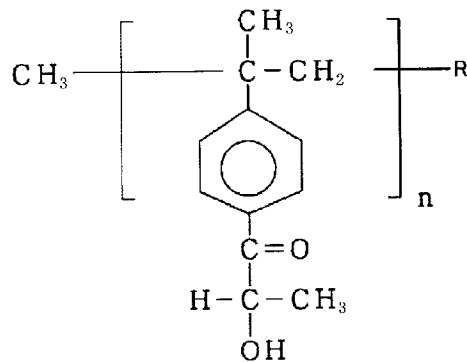
(i-i) 分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する重量平均分子量が10,000以下の化合物(c)1~300質量部、

(i-i-i) ゲル透過クロマトグラフィ(以下、「GPC」という)法によって、ポリスチレンを標準物質として換算された重量平均分子量が1000未満の光重合開始剤(b)0.1~10質量部

を含有する放射線硬化性樹脂組成物を用いた層で構成されることを特徴とする半導体ウエハ加工用粘着シート、

<3>前記光重合開始剤(b)が、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル-ケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、および下記一般式(1)で表されるオリゴマー

[化1]



一般式（１）

（式中、Rはアルキル基を表す。nは整数である。）

からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする<１>又は<２>記載の半導体ウエハ加工用粘着シート、

<４>前記一般式（１）で表されるオリゴマーの重合度が $n = 2 \sim 4$ であることを特徴とする<３>記載の半導体ウエハ加工用粘着シート、

<５>前記主鎖の繰り返し単位に対して放射線重合性炭素－炭素二重結合含有基を有するアクリル系単量体を構成単位として含む重合体（a）のヨウ素価が１～５０であることを特徴とする<１>、<３>又は<４>記載の半導体ウエハ加工用粘着シート、及び

<６><１>～<５>のいずれか１項記載の半導体ウエハ加工用粘着シートの粘着剤層上に、さらに接着剤層が設けられたことを特徴とする半導体ウエハ加工用粘着シート、

を提供するものである。

発明の効果

[0009] 本発明の半導体ウエハ加工用粘着シートにより、ウエハ裏面直後にダイシングシートを貼合させる装置に使用する際に、ダイシング工程終了後容易に剥離でき、汚染物質の付着を著しく少なくできる。

また本発明の粘着剤層上にさらに接着剤層が設けられた半導体ウエハ加工用粘着シートにより、接着剤層と粘着剤層とをピックアップ工程で容易に剥

離して、接着剤層付きの半導体チップを得ることができる。

[0010] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明のウエハ加工用粘着シートの一実施形態を示す断面図である。

[図2]本発明のウエハ加工用粘着シートの他の一実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 図面を参照して本発明の好ましい半導体ウエハ加工用粘着シートについて説明する。

図1は本発明の半導体ウエハ加工用粘着シートの好ましい一実施形態を示す概略断面図であり、基材樹脂フィルム1と、基材樹脂フィルム1上に粘着剤層2が形成されている。また図2は本発明の半導体ウエハ加工用粘着シートの好ましい他の一実施形態を示す概略断面図である。図2においては、基材樹脂フィルム1と、基材樹脂フィルム1上に粘着剤層2が形成され、さらに接着剤層3が形成されている。

[0013] 本発明における粘着剤層は、ベース樹脂に特定の配合量の放射線重合性化合物とともに特定の光重合開始剤が特定の配合量で含有された放射線硬化性樹脂組成物で構成されている。本発明の半導体ウエハ加工用粘着シートを用いて、ダイシング加工終了後、後述の放射線透過性の基材樹脂フィルム側から放射線を照射して、粘着剤層の粘着力を低減させる。これにより、問題なく半導体チップのピックアップを可能にする。図2に示すように、粘着剤層上に接着剤層が形成された半導体ウエハ加工用粘着シートでも同様に、後述の放射線透過性の基材樹脂フィルム側から放射線を照射して、粘着剤層の粘着力を低減させる。この場合は接着剤層と粘着剤層との界面で剥離することにより、接着剤層付きの半導体チップを得て、そのままダイパッド上に固定することができる。

[0014] 図1に示す、本発明の半導体ウエハ加工用粘着シートは、半導体ウエハの

裏面研削終了後速やかに該裏面に貼合した場合でも、放射線照射後のピックアップ工程で問題なく剥離することができる。研削終了直後の半導体ウエハ表面は、自然酸化膜が全面的に形成されておらず、未酸化状態の活性な原子が存在する活性面となっている。この場合でも本発明の半導体ウエハ加工用粘着シートは、放射線照射後、問題なく剥離することができ、粘着剤成分に起因する汚染物の付着を著しく少なくすることができる。

また図2に示す、粘着剤層上にさらに接着剤層が設けられた本発明の半導体ウエハ加工用粘着シートは、ダイシング工程終了後の放射線照射で発生した熱により、粘着剤層と接着剤層との剥離に問題が生じることがない。

[0015] 本発明の半導体ウエハ加工用シートでは、粘着剤層は、後述の基材樹脂フィルム上に、放射線硬化性の樹脂組成物を用いた層が形成されている。本発明の半導体ウエハ加工用シートは、第1の態様と第2の態様を含むものである。それぞれの態様には、図1に示す態様と、図2に示す態様の半導体ウエハ加工用シートが含まれる。第1の態様の半導体ウエハ加工用シートの粘着剤層のベース樹脂は、 $(i-1)$ 主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素-炭素二重結合含有基を有する(メタ)アクリル系単量体部を有する残基を結合したアクリル系重合体(a)を主成分とするものである。

[0016] (第1の態様の半導体ウエハ加工用シートの粘着剤層のベース樹脂)

第1の態様の半導体ウエハ加工用シートの粘着剤層に用いられる放射線硬化性樹脂組成物のベース樹脂は、主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素-炭素二重結合含有基を有する(メタ)アクリル系単量体部を有する残基を結合した重合体(a)を主成分とするものである。本発明において、重合体(a)を主成分とするとは、ベース樹脂中の含有割合が50~100質量%のものをいう。また本発明においては、(メタ)アクリル系単量体は、アクリル系単量体とメタクリル系単量体の両者を含むものとする。

前記重合体(a)はどのようにして製造されたものでもよい。例えば、前記重合体(a)としては、主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素-

炭素二重結合を有し、かつ官能基を有するアクリル系共重合体及び／又はメタクリル系共重合体（a 1）と、該官能基と反応し得る官能基をもつ化合物（a 2）とを反応させて得たものを挙げることができる。また、官能基を有するアクリル系共重合体及び／又はメタクリル系共重合体を（a 1'）とし、放射線硬化性炭素－炭素二重結合を有するとともに（a 1'）の官能基と反応し得る官能基を有する化合物を（a 2'）とし、これらを反応させて、重合体（a）とすることもできる。

前記の主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素－炭素二重結合を有し、かつ官能基を有するアクリル系共重合体及び／又はメタクリル系共重合体（a 1）は、例えば、放射線硬化性炭素－炭素二重結合を有するアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステルなどの単量体（a 1－1）と、官能基を有する単量体（a 1－2）とを共重合させて得ることができる。

[0017] 単量体（a 1－1）としては、例えば、アルキルエステルのアルキル基の炭素数が6～12の（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、ヘキシルアクリレート、n－オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2－エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、デシルアクリレート）を挙げることができる。また、アルキルエステルのアルキル基の炭素数が5以下の（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、ペンチルアクリレート、n－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレート、またはこれらと同様のメタクリレートなど）を挙げることができる。

[0018] 単量体（a 1－1）として、アルキルエステルのアルキル基の炭素数が大きな（メタ）アクリル酸アルキルエステルを使用するほどガラス転移点は低くなる傾向にある。したがって、単量体（a 1－1）のアルキルエステルのアルキル基の炭素数を適宜選択することにより、所望のガラス転移点を有する重合体（a）を得ることができる。

また、ガラス転移点の他、他の成分との相溶性や各種性能を上げる目的で

酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリルなどの炭素－炭素二重結合をもつ低分子化合物を（a 1－1）に加えて重合体（a）を得ることができる。これらの低分子化合物の配合量は、単量体（a 1－1）の5質量%以下とすることが好ましい。

[0019] 単量体（a 1－2）が有する官能基としては、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、環状酸無水基、エポキシ基、イソシアネート基などを挙げることができる。単量体（a 1－2）の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、けい皮酸、イタコン酸、フマル酸、フタル酸、2－ヒドロキシアルキルアクリレート類、2－ヒドロキシアルキルメタクリレート類、グリコールモノアクリレート類、グリコールモノメタクリレート類、N－メチロールアクリルアミド、N－メチロールメタクリルアミド、ア릴アルコール、N－アルキルアミノエチルアクリレート類、N－アルキルアミノエチルメタクリレート類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸、無水フタル酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ア릴グリシジルエーテル、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の一部を水酸基またはカルボキシル基および放射線硬化性炭素－炭素二重結合を有する単量体でウレタン化したものなどを列挙することができる。

[0020] 前記（a 2）の官能基がカルボキシル基や環状酸無水基の場合は、（a 1）の有する官能基としては、例えば、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基などを挙げることができる。また（a 2）の官能基が水酸基の場合は、（a 1）の有する官能基としては、例えば、環状酸無水基、イソシアネート基などを挙げることができる。（a 2）の官能基がアミノ基の場合は、（a 1）の有する官能基としては、エポキシ基、イソシアネート基などを挙げることができる。（a 2）の官能基がエポキシ基である場合には、（a 1）の有する官能基としては、例えば、カルボキシル基、環状酸無水基、アミノ基などを挙げることができる。

具体例としては、単量体（a 1－2）の具体例で列挙したものと同様のもの

のを列挙することができる。

- [0021] (a 1) と (a 2) の反応において、未反応の官能基を残すことにより、酸価または水酸基価などを好ましくは、後述の通りの範囲に適宜設定することができる。

主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素－炭素二重結合含有基を有する（メタ）アクリル系単量体を構成単位として含む重合体（a）は、各種の溶剤中で溶液重合することにより得ることができる。溶液重合で行う場合の有機溶剤としては、ケトン系、エステル系、アルコール系、芳香族系のものを使用することができる。一般にアクリル系重合体の良溶媒で、沸点 60 ～ 120℃の溶剤を使用することが好ましい。例えば、トルエン、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、ベンゼン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトンなどを使用することができる。重合開始剤としては、 α , α' －アゾビスイソブチルニトリルなどのアゾビス系、ベンゾイルペルオキシドなどの有機過酸化物系などのラジカル発生剤を用いることができる。この際、必要に応じて触媒、重合禁止剤を併用することができ、重合温度および重合時間を調節することにより、所望の分子量の重合体（a）を得ることができる。また、分子量を調節することに関しては、メルカプタン、四塩化炭素系の溶剤を用いることが好ましい。なお、重合体（a）の合成は、溶液重合に限定されるものではなく、塊状重合、懸濁重合など別の方法でもさしつかえない。

- [0022] 本発明において、主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素－炭素二重結合含有基を有する（メタ）アクリル系単量体部を有する残基を結合した重合体（a）の重量平均分子量は、30万～100万程度が好ましい。30万未満では、放射線照射による凝集力が小さくなって、ウエハをダイシングする時に、素子のずれが生じやすくなり、画像認識が困難となることがある。この素子のずれを、極力防止するためには、分子量が、40万以上である方が好ましい。また、分子量が100万を越えると、合成時および塗工時にゲル化する可能性がある。本発明における重合体（a）の重量平均分子量は

、例えば以下の方法で、ポリスチレン換算の重量平均分子量として求めることができる。

(重量平均分子量の測定条件)

GPC装置：HLC-8120GPC (商品名、東ソー社製)

カラム：TSK gel SuperHM-H/H4000/H3000
/H2000、(商品名、東ソー社製)

流量：0.6ml/min、

濃度：0.3質量%、

注入量：20 μ l、

カラム温度：40℃

展開溶媒：クロロホルム

[0023] 本発明において、主鎖に対して放射線重合性炭素-炭素二重結合含有基を有するアクリル系単量体を構成単位として含む重合体(a)のヨウ素価が1～50であることが好ましい。さらに好ましくは2～30である、1未満だと放射線照射後の架橋度が少なく剥離力が下がりきらないため、チップのピックアップが十分にできない。50を超えると放射線照射後の架橋度が多く硬化収縮が発生し、チップのピックアップ性が低下する。

[0024] 前記重合体(a)の水酸基価が5～100の場合は、放射線照射後の粘着力を減少することによりピックアップミスの危険性をさらに低減することができるので好ましい。また、重合体(a)の酸価は0.5～30となることが好ましい。

ここで水酸基価は及び酸価はJIS K 0070により測定された値をいうものとする。重合体(a)の水酸基価を適切な範囲内とすることにより、放射線照射後の粘着剤層の流動性を適切な範囲内とすることができ、放射線照射後の粘着力を十分に低下させることができる。重合体(a)の酸価を適切な範囲内とすることにより、放射線照射後の粘着剤層の流動性を適切な範囲内とすることができ、テープ復元性を満足させることができる。

[0025] 本発明の粘着剤層を構成する放射線硬化性樹脂組成物に使用されるベース

樹脂には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、従来のものを配合してもよい。例えば、天然ゴム、各種の合成ゴムなどのゴム系ポリマー、あるいはポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとこれと共重合可能な他の不飽和単量体との共重合体などのアクリル系共重合体を使用することができる。

[0026] （第２の態様の半導体ウエハ加工用シートの粘着剤層のベース樹脂）

第２の態様の半導体ウエハ加工用シートの粘着剤層に用いられる放射線硬化性樹脂組成物のベース樹脂は、アクリル系重合体である。

アクリル系重合体としては、（メタ）アクリル酸エステル成分をモノマー主成分（重合体中の質量％が５０％を越える）とし、該（メタ）アクリル酸エステル成分に対して、共重合が可能なモノマー成分とを共重合したものが挙げられる。

[0027] アクリル系重合体において、モノマー主成分としての（メタ）アクリル酸エステル成分としては、例えば、（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）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｓーブチル、（メタ）アクリル酸ｔーブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸２ーエチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸アリールエステルなどが挙げられる。（メタ）アクリル酸エス

テルは単独で又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0028] (硬化剤)

上記の第１の態様及び第２の態様の半導体ウエハ加工用粘着シートの粘着剤層を構成する放射線硬化性樹脂組成物中に、ポリイソシアネート化合物、アルキルエーテル化メラミン化合物、エポキシ系化合物、シランカップリング剤などの従来から使用されている硬化剤を含ませることができる。硬化剤を配合した樹脂組成物とすることにより、初期の粘着力を任意の値に設定することができる。硬化剤の中でもイソシアネート系硬化剤を使用することが好ましい。

イソシアネート系硬化剤としては、具体的には多価イソシアネート化合物、例えば、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、１，３－キシリレンジイソシアネート、１，４－キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３－メチルジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－２，４’－ジイソシアネート、リジンイソシアネートなどが用いられる。

[0029] (分子内に光重合性炭素－炭素二重結合を少なくとも２個有する重量平均分子量が１０，０００以下の化合物)

第２の態様の半導体ウエハ加工用シートの粘着剤層に用いられる放射線硬化性樹脂組成物は、分子内に光重合性炭素－炭素二重結合を少なくとも２個有する重量平均分子量が１０，０００以下の化合物（ｃ）を含有する。該化合物（ｃ）は、放射線の照射により硬化して三次元網状化するものであれば特に制限なく使用することができる。この化合物には、重量平均分子量が１０，０００以下のオリゴマーを含み、重量平均分子量が１０，００００を超える高分子重合体を含まないものとする。放射線の照射による粘着剤層の三次元網状化が効率よくなされるように、分子量が５，０００以下でかつ分子

内の放射線重合性の炭素－炭素二重結合の数が2～6個であるものが好ましい。

なお、本発明における分子内に光重合性炭素－炭素二重結合を少なくとも2個有する低分子量化合物の重量平均分子量とは、下記条件のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）で測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量のことをいう。

（重量平均分子量の測定条件）

GPC装置：HLC-8120GPC（商品名、東ソー社製）

カラム：TSK-GEL G2500HHR（商品名、東ソー社製）

流量：1ml/min

濃度：0.2mg/ml

注入量：100μl、

恒温槽温度：40℃

移動相：クロロホルム

[0030] 放射線重合性化合物（c）としては、たとえば、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,4-ブチレンジグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリエチレンジグリコールジアクリレート、オルガノポリシロキサン組成物、市販のオリゴエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなどが挙げられる。

[0031] 分子内に光重合性炭素－炭素二重結合を少なくとも2個有する重量平均分子量が10,000以下の化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。配合量は、ベース樹脂100質量部に対し、1～300質量部である。好ましくは、ベース樹脂100質量部に対し、30～200質量部、さらに好ましくは、50～150質量部である。この量が少なすぎると、粘着剤層の放射線の照射による三次元網状化が不十分となり、半導体ウエ

ハ加工用粘着シートをウエハから剥離しにくくなり、ウエハを汚染するおそれがある。この量が多すぎると、放射線による重合反応が過度に進み、放射線の照射による硬化収縮が発生する。その結果、粘着剤層が被着体の表面に追従して食い込み、ダイシング後の半導体チップをピックアップする際に、ピックアップしにくくなる。また、放射線重合性化合物の量が多すぎると、粘着剤層の形状を保持しにくくなり、厚み精度が悪くなるなどの問題がある。

[0032] (光重合開始剤)

第1の態様及び第2の態様の半導体ウエハ加工用粘着シートの粘着剤層を構成する放射線硬化性樹脂組成物中には、ゲル透過クロマトグラフィ（以下、「GPC」という）法によって、ポリスチレンを標準物質として換算された重量平均分子量が1000未満の光重合開始剤を用いる。本発明においては、光重合開始剤の重量平均分子量は、下記条件のGPCで測定された値を用いるものとする。

(重量平均分子量の測定条件)

GPC装置：島津製作所製 LCV Pシリーズ

カラム：OligoPore 300×7.5（商品名）（商品名、Polymer Laboratories製）

流量：1 ml/min、

濃度：1 mg/ml、

注入量：50 μ l、

カラム温度：40℃

展開溶媒：クロロホルム

[0033] 光重合開始剤は、光や紫外線などの放射線を照射することにより、ラジカルを発生する。これにより、粘着剤層中に含まれる主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素-炭素二重結合含有基を有する（メタ）アクリル系単量体を構成単位として含む重合体（a）の硬化反応を促すか、または、粘着剤層中に含まれる分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有

する重量平均分子量が10,000以下の化合物の硬化反応を促す。光重合開始剤のポリスチレン換算でのGPCによる重量平均分子量が大きすぎると粘着剤層中での光重合開始剤の分散に問題が生じ、発生したラジカルの移動が速やかに行われにくくなり、効率のよい硬化反応を進行させることができなくなる。この場合、必要以上に高照度の放射線を照射する必要が生じ、発熱により、粘着剤層と被着体との密着性を効果的に低下させることが困難になる。

その場合の現象について、図面を参照して説明すると、図1に示すように、基材樹脂フィルム1に粘着剤層2が形成された半導体ウエハ加工用粘着シート10の場合には、半導体チップのピックアップに支障が生じる。また図2に示すように、基材樹脂フィルム1に粘着剤層2が設けられ、さらに接着剤層3が形成された半導体ウエハ加工用粘着シート20の場合には、接着剤層3と粘着剤層2との剥離を円滑に行うことが困難となる。

光重合開始剤のポリスチレン換算でのGPCによる重量平均分子量の上限は好ましくは800、さらに好ましくは600である。

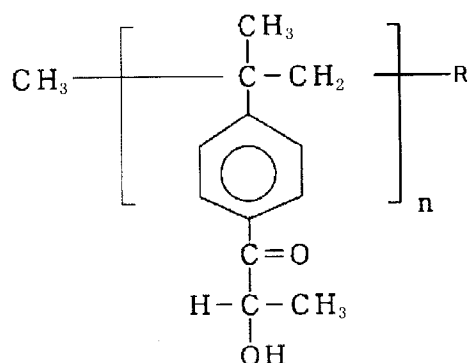
[0034] 光重合開始剤のポリスチレン換算でのGPCによる重量平均分子量の下限については特に制限はないが、200以上であることが好ましい。分子量が小さいと、昇華しやすくなり、粘着剤層から非着体層への移行が顕著になることでウエハを汚染しやすくなる。また粘着剤層の耐熱性が悪くなり、製造時の基材塗工後の乾燥工程において分解しやすくなる。そのため安定した硬化反応を示さなくなることがある。

[0035] 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェン、4-フェニルベンゾフェノン、t-ブチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエー

テル、ベンゾインイソブチルエーテル、2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、

下記一般式(1)で表されるオリゴマーを挙げることができる。

[0036] [化2]



一般式(1)

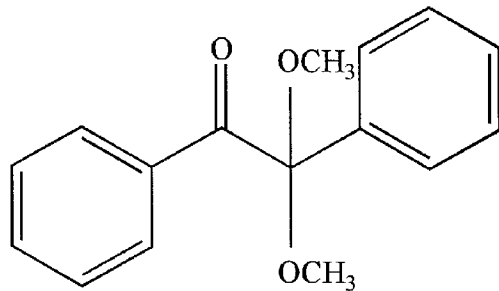
(式中、Rはアルキル基を表す。nは整数である。)

[0037] 上記の光重合開始剤の中でも昇華しにくく、汚染の残存物が発生しにくい優れた光重合開始剤として、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(分子量260)、2-メチルー1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン(分子量280)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル-エタン-1-オン(分子量205)を挙げることができる。

前記一般式(1)のオリゴマーは、重合度 $n=2\sim4$ (分子量400~700)のものが好ましく、重合度 $n=2\sim3$ の(分子量400~500)も

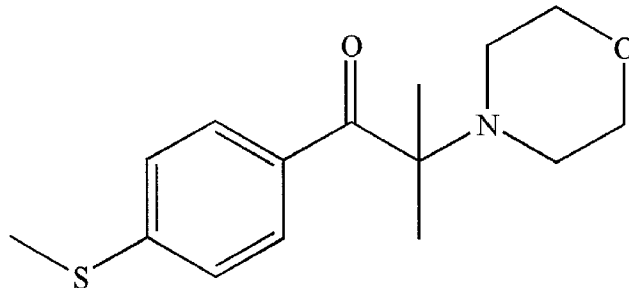
のがさらに好ましい。

[0038] [化3]



2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン

[0039] [化4]



2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン

[0040] 光重合開始剤は、第1の態様の半導体ウエハ加工用粘着シートの粘着剤層を構成する放射線硬化性樹脂組成物中のベース樹脂100質量部に対し、0.1～10質量部配合する。好ましくはベース樹脂100質量部に対して、1～10質量部配合するのが好ましく、さらに好ましくは、2～7質量部である。第2の態様の半導体ウエハ加工用粘着シートの粘着剤層を構成する放射線硬化性樹脂組成物では、アクリル系重合体100質量部に対し、0.1～10質量部配合する。好ましくはアクリル系重合体100質量部に対して、1～10質量部配合するのが好ましく、さらに好ましくは、2～7質量部

である。

光重合開始剤が少なすぎると粘着剤層の放射線の照射による三次元網状化が不十分となり、うまく接着剤層と剥離できなかつたり、半導体チップを汚染する原因となる。また、光重合開始剤が多すぎると、それに見合った効果が得られないばかりか、ウエハにこの光重合開始剤が残留するおそれがある。

必要により、上記の光重合開始剤を2種以上併用してもよい。使用される光重合開始剤のそれぞれのGPCによる重量平均分子量が1000未満であればよい。またトリエチルアミン、テトラエチルペンタアミン、ジメチルアミノエタノールなどのアミン化合物やチオキサントン系の光重合開始剤を光重合促進剤として併用することもできる。

[0041] 放射線硬化性樹脂組成物には、必要に応じ、半導体ウエハに対する粘着力を調整するため、粘着付与剤、粘着調整剤、界面活性剤、その他の改質剤や慣用成分を含ませることもできる。ただし、界面活性剤や界面活性を示す化合物などは、半導体ウエハを汚染することもあるので、使用する場合はなるべく少ない方が好ましい。

[0042] 本発明においては、基材樹脂フィルム上に、上記のベース樹脂、分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する重量平均分子量が10,000以下の化合物、特定の光重合開始剤、必要により架橋剤およびその他の配合剤成分を含有する放射線重合性樹脂組成物を、直接塗布し加熱乾燥するか、又は剥離紙上に一旦塗布し乾燥させた後に基材樹脂フィルム上に転写することにより、粘着剤層が放射線重合性樹脂組成物を用いた層で構成された半導体ウエハ加工用粘着シートを製造することができる。

粘着剤層の厚さに特に制限はない。通常、粘着剤層の厚さが通常5～100 μ mとするように、粘着剤層を形成して、シート状、テープ状などの半導体ウエハ加工用粘着シートとする。

放射線としては、アルファ線、ガンマ線、電子線、紫外線等が使用でき、粘着剤層を硬化させることにより、粘着力を低下させることができるもので

あれば特に限定するものではない。電子線、紫外線が好ましく、光重合開始剤を使用したときは紫外線がさらに好ましい。

[0043] 本発明の半導体ウエハ加工用粘着シートとして、図2に示すように、基材樹脂フィルム1に粘着剤層2を設け、さらにその上に接着剤層3を形成してもよい。基材樹脂フィルム上に粘着剤層、次いで接着剤層を形成する方法は特に限定されず、従来の方​​法に従って、基材樹脂フィルム上に粘着剤層を積層し、さらに粘着剤層上に接着剤層を積層すればよい。

この場合は、半導体ウエハ加工用粘着シートを研削後の半導体ウエハ裏面に貼合し、その後半導体ウエハの回路形成面側から、粘着剤と接着剤が同時にダイシング加工で切り込まれる。そして接着剤層付きの半導体チップを得ることができる。接着剤層3に使用される接着剤としては、従来のものを使用することができる。

[0044] 接着剤層としては、接着剤を予めフィルム化したものを使用することができる。例えば、接着剤に使用される従来のポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルイミド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、メラミン樹脂などやこれらの混合物を使用することができる。

この中でも、硬化後の耐熱性が良い点で特にエポキシ樹脂を用いることが好ましい。エポキシ樹脂は硬化して接着作用を呈するものであればよい。ガラス転移温度(T_g)を高くして接着剤層の耐熱性を確保するために、多官能エポキシ樹脂を加えてもよい。多官能エポキシ樹脂としてはフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などを例示することができる。エポキシ樹脂の硬化剤は、通常、硬化剤として用いられているものであれば特に限定するものではなく、アミン系化合物、ポリアミド、酸無水物、ポリスルフィド、三弗化硼素、フェノール性水酸基を1分子

中に２個以上有する化合物であるビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、及びビスフェノールＳなどが挙げられる。

特に吸湿時の耐電食性に優れるためフェノール樹脂であるフェノールノボラック樹脂やビスフェノールノボラック樹脂等を用いるのが好ましい。また、硬化剤とともに硬化促進剤を用いることが、硬化のための熱処理の時間を短縮できる点で好ましい。硬化促進剤としては、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾリウムトリメリテートといった各種イミダゾール類等の塩基が使用できる。

[0045] また、半導体チップやリードフレームに対する接着力を強化するために、シランカップリング剤やチタンカップリング剤を添加剤として前記樹脂やその混合物に加えることが望ましい。また、耐熱性の向上や流動性の調節を目的にフィラーを添加してもよい。このようなフィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、及びアンチモンの酸化物などを使用することができる。これらのフィラーは、最大粒子径が接着剤層の厚さよりも小さいものであれば任意の割合で配合して使用することができる。

[0046] 接着剤層の厚さは特に制限されるものではないが、通常、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。また、接着剤層は粘着フィルムの粘着剤層の全面に積層してもよい。また予め貼り合わされる半導体ウエハに応じた形状に切断された（プリカットされた）接着剤層を粘着剤層の一部に積層してもよい。この場合、半導体ウエハが貼り合わされる部分には接着剤層があり、ダイシング用のリングフレームが貼り合わされる部分には接着剤層がなく粘着フィルムの粘着剤層のみが存在する形状となる。この形状とすることで、リングフレームには粘着剤層が貼合され、通常、被着体と剥離しにくい接着剤層は貼合されないので、本発明の半導体ウエハ加工用粘着シートは、使用後、リングフレームから容易に剥離することができる。

[0047] 本発明の半導体ウエハ加工用粘着シートは、剥離時に基材樹脂フィルム側から放射線を照射し、粘着剤層を硬化させるため、基材樹脂フィルムが放射

線透過性であることが必要である。またウエハ加工時には切削刃などにより衝撃を受け、洗浄水などによる圧力を受ける。このため、基材樹脂フィルムはこれらに耐え得る強度を有し、これらに適する材料と厚さが選択される。基材樹脂フィルムの粘着剤層形成面には、粘着剤層が基材樹脂フィルムから剥離しにくくするため、コロナ処理をはじめとする各種の表面処理を施しておくのが好ましい。

[0048] 基材樹脂フィルムに使用される材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリウレタン、ポリメチルペンテン、ポリブタジエンなどのフィルムを挙げることができる。

基材樹脂フィルムの厚さは、30～500 μm 、好ましくは40～300 μm 、さらに好ましくは50～200 μm である。この厚さが薄すぎると強度が弱くなるため、半導体ウエハ加工中の破断等による不具合が生じることがある。

一方、基材樹脂フィルムが厚すぎると、ダイシング工程終了後の半導体チップのピックアップ工程において、半導体ウエハ加工用粘着シートが硬すぎて、ニードルによる突き上げに支障を生じる。また、ダイシング工程が終了し、ピックアップ工程前のエキスパンド工程において、半導体ウエハ加工用粘着シートを十分延伸することが困難になる。そのため、半導体チップの間隙が小さく、画像によるチップ認識性が不十分となり、半導体チップのピックアップ不良が生じる。

実施例

[0049] 以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0050] A. 放射線硬化性

1. 第1の態様の半導体ウエハ加工用粘着テープの粘着剤層に用いられる放射線硬化性樹脂組成物の調製

(1) 主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素-炭素二重結合含有基を有する(メタ)アクリル系単量体部を有する残基を結合した重合体の調製

ブチルアクリレート(59mol%)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(25mol%)及びアクリル酸(16mol%)を用いてアクリル系共重合体を製造した。このアクリル系共重合体の2-ヒドロキシエチルアクリレート側鎖末端OH基と、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのNCO基を反応させて、主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素-炭素二重結合含有基を有する(メタ)アクリル系単量体部を有する残基を結合した重合体を得た。このとき、2-イソシアネートエチルメタクリレートの滴下量を適宜変更して、二重結合量の異なる重合体((a1)~(a4))を得た。得られた重合体((a1)~(a4))は、いずれも、重量平均分子量が70万、ガラス転移温度が-60℃であった。表1-1~1-4において、実施例1-1~1-9、1-11、及び比較例1-1~1-4、1-7で使用した重合体(a1)のヨウ素価は20であった。また実施例1-10で使用した重合体(a2)のヨウ素価は50、実施例1-12で使用した重合体(a3)のヨウ素価は0.5、実施例1-13で使用した重合体(a4)のヨウ素価は55であった。

以下の説明において、重合体((a1)~(a4))を重合体(a)として説明する。

(i) 重量平均分子量

重合体(a)について、下記条件のGPCで重量平均分子量を測定した。

GPC装置: HLC-8120GPC(商品名、東ソー社製)

カラム: TSK gel SuperHM-H/H4000/H3000/H2000、(商品名、東ソー社製)

流量: 0.6ml/min、

濃度: 0.3質量%、

注入量：20 μ l、

カラム温度：40℃

展開溶媒：クロロホルム

(ii) ガラス転移温度

示差走査熱量分析計 (DSC) (DSC7020 (商品名)、セイコーインスツルメンツ (株) 社製) の示差走査熱量分析計 (DSC) を用いて、昇温速度 5℃/分で測定した。

(iii) 二重結合量

JIS K 0070により、ヨウ素価を求めた。

[0051] (2) 放射線硬化性樹脂組成物の調製

(1) で得られた重合体 (a) 100質量部に、表1-1～表1-4記載の部数で、光開始剤を配合し、さらに硬化剤としてポリイソシアネート化合物 (日本ポリウレタン社製、商品名コロネートL) 3質量部を配合して、表1-1～表1-4の実施例及び比較例記載の放射線硬化性樹脂組成物を調製した。比較例1-1、1-7で使用した光開始剤の、ポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤としては、VPE-0201 (商品名、和光純薬工業社製) を用いた。

光開始剤の重量平均分子量は、GPC法により測定を行い、ポリスチレンを標準物質として、重量平均分子量を算出した。その結果を表1-1～1-4に併せて示した。ゲル透過クロマトグラフィとしては、Polymer Laboratories製のOligoPore 300×7.5 (商品名) を使用した。展開溶媒はクロロホルムを用い、40℃で測定を行った。

[0052] 2. 第2の態様の半導体ウエハ加工用粘着テープの放射線硬化性樹脂組成物の調製

(1) 粘着剤層を構成するアクリル系重合体

アクリル酸n-ブチル85質量部、アクリル酸エチル10質量部およびアクリル酸5質量部を用いて、粘着剤層を構成するベース樹脂として、アクリル系共重合体を調製した。その重量平均分子量は60万であった。

[0053] (2) 分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する重量平均分子量が10,000以下の化合物

UN-3320HA (商品名、根上工業製)、UN-9000PEP (商品名、根上工業製)、UN-6050PTM (商品名、根上工業製)、UN-901T (商品名、根上工業製)、UN-9200A (商品名、根上工業製) を用いた。

使用した化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量と二重結合量を、以下の方法によって測定した。その結果は以下の通りであった。

UN-3320HA (商品名、根上工業製) : 1500 (二重結合量 : 6)

UN-3320HC (商品名、根上工業製) : 1500 (二重結合量 : 6)

UN-9000PEP (商品名、根上工業製) : 5000 (二重結合量 : 2)

UN-6050PTM (商品名、根上工業製) : 6000 (二重結合量 : 2)

UN-901T (商品名、根上工業製) : 4000 (二重結合量 : 9)

UN-9200A (商品名、根上工業製) : 11500 (二重結合量 : 2)

(重量平均分子量の測定条件)

GPC装置 : HLC-8120GPC (商品名、東ソー社製)

カラム : TSK-GEL G2500HHR (商品名、東ソー社製)

流量 : 1ml/min

濃度 : 0.2mg/ml

注入量 : 100μl、

恒温槽温度 : 40℃

移動相 : クロロホルム

(二重結合量の測定方法)

二重結合量

JIS K 0070 により、ヨウ素価を求め、その値から二重結合量を算出した。

[0054] (3) 放射線硬化性樹脂組成物の調製

(1) のベース樹脂 100 質量部に、表 2-1~表 2-4 記載の部数で、
(2) 記載の、分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも 2 個有する重量平均分子量が 10,000 以下の化合物及び光開始剤を配合し、さらに硬化剤としてポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製、商品名コロネート L）3 質量部を配合して、表 2-1~表 2-4 の実施例及び比較例記載の放射線硬化性樹脂組成物を調製した。比較例 2-1、2-6 で使用した光開始剤の、ポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤としては、VPE-0201（商品名、和光純薬工業社製）を用いた。

光開始剤の重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィ（GPC）法により測定を行い、ポリスチレンを標準物質として、重量平均分子量を算出した。その結果を表 2-1~2-4 に併せて示した。ゲル透過クロマトグラフィとしては、Polymer Laboratories 製の OligoPore 300×7.5（商品名）を使用した。展開溶媒はクロロホルムを用い、40℃で測定を行った。

[0055] B. 半導体ウエハ加工用粘着シートの作製 (I)

EMMA 樹脂（住友化学社製商品名、商品名：アクリフト WD201）を用いて、Tダイ法により、厚さ 100 μm の基材樹脂フィルムを作製した。この基材樹脂フィルムに、実施例 1-1~1-10、1-12~1-13、2-1~2-10、比較例 1-1~1-4、2-1~2-5 に示された放射線硬化性樹脂組成物を塗工して適宜養生した。これにより、乾燥後の膜厚が 10 μm の粘着剤層を有する、図 1 に示す構成の半導体ウエハ加工用粘着シートを得た。

[0056] 3. 半導体ウエハ加工用粘着シートの作製 (II)

(1) 接着層を構成する接着剤組成物の調整

エポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 50 質量部、フェノール樹脂 50 重量部に対し、シランカップリング剤として γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 3 質量部及び γ-ウレイドプロピルトリエト

キシラン 5 質量部、並びにフィラーとして球状シリカ 30 重量部からなる組成物に、シクロヘキサノンを加えて攪拌混合し、更にビーズミルを用いて 90 分混練した。

上記の組成物にアクリルゴム（重量平均分子量 15 万）を 300 量部、及び硬化促進剤として 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール 1 質量部を加え、攪拌混合し、真空脱気し、接着剤組成物を得た。

[0057] (2) 半導体ウエハ加工用粘着シートの作製

(1) で得られた接着剤組成物を厚さ 35 μm の離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム（離型フィルム）上に塗布し、140°C で 5 分間加熱乾燥して、膜厚が 20 μm の B ステージ状態の離型フィルム上に接着剤層が形成された接着剤シートを得た。

次に、前記 2. 半導体ウエハ加工用粘着シートの作製 (I) に記載された方法と同様の方法で、基材樹脂フィルム上に、表 1-4 の実施例 1-11 及び比較例 1-7 記載の放射線重合性樹脂組成物を用いて接着剤層が形成された図 1 に示す構造の半導体ウエハ加工用粘着シートを得た。この接着剤層と、上記の方法で作製した接着剤シートの接着剤層を突き合わせて積層し、図 2 に示す構成の半導体ウエハ加工用粘着シートに離型フィルムが積層された粘着シート（実施例 1-11 及び比較例 1-7）を得た。

別に、前記 2. 半導体ウエハ加工用粘着シートの作製 (I) に記載された方法と同様の方法で、基材樹脂フィルム上に、表 2-4 の実施例 2-11 ~ 2-15、比較例 2-6、2-7 記載の放射線重合性樹脂組成物を用いて接着剤層が形成された図 1 に示す構造の半導体ウエハ加工用粘着シートを得た。この接着剤層と、上記の方法で作製した接着剤シートの接着剤層を突き合わせて積層し、図 2 に示す構成の半導体ウエハ加工用粘着シートに離型フィルムが積層された粘着シート（実施例 2-11 ~ 2-15、比較例 2-6、2-7）を得た。

以下の試験では、離型フィルムを剥して半導体ウエハに貼合し、評価を行った。

[0058] 4. 性能試験

以下の条件でダイシングを行い、その後、ピックアップ性とチップ汚染性の評価を行った。

(ダイシング条件)

(1) 図1の構成の半導体ウエハ加工用粘着シート

実施例1-1~1-10、1-12、1-13、2-1~2-10、比較例1-1~1-4、2-1~2-5に関しては、DISCO社製の「DFD-840」を用いて、シリコンウエハの裏面を2軸で30 μ m研削後、シリコンウエハの最終厚みが100 μ mとなるように研削した。そのときの研削条件は以下の通りとした。

1軸：350砥石（回転数：4800rpm、ダウンスピード：P1：3.0 μ m/sec、P2：2.0 μ m/sec）

2軸：#2000砥石（回転数：5500rpm、ダウンスピード：P1：0.8 μ m/sec、P2：0.6 μ m/sec）

[0059] 裏面研削後5分以内に、図1の構成の半導体ウエハ加工用粘着シートを8インチ用リングフレームに貼着固定し、その貼着固定された状態で半導体ウエハ加工用粘着シートに100 μ m厚の8インチシリコンウエハを貼合し、DISCO社製ダイシング装置DAD340（商品名）を用いて、5mm×5mmのチップサイズにフルカットダイシングした。この際の半導体ウエハ加工用粘着シート面からのブレードの切削深さは、図1に示す構成の粘着シートの場合は30 μ mとした。

[0060] (2) 図2の構成の半導体ウエハ加工用粘着シート

実施例1-11、2-11~2-15と比較例1-7、2-6、2-7に関しては、100 μ m厚の8インチシリコンウエハに、図2の構成の半導体ウエハ加工用粘着シートを70℃、20秒で貼合した後、Disco社製DFD6340を用いて以下の条件でダイシングした。

ダイシングブレード（薄型回転砥石）：1回目 Disco社製27HEEE、
2回目 Disco社製27HEDD

ブレード回転数：35000 rpm

ブレード送り速度：50 mm/s

チップサイズ：5 mm × 5 mm

切削深さ：

1回目 シリコンウエハへ50 μm

2回目 半導体ウエハ加工用粘着シートへ40 μm（基材樹脂フィルムの厚さ100 μm、粘着剤層の厚さ10 μm、接着剤層の厚さ20 μm）

[0061] 4-1. ピックアップ試験

実施例1-1～1-10、1-12、1-13、2-1～2-10、比較例1-1～1-4、2-1～2-5、及び実施例1-11、2-11～2-15、比較例1-7、2-6、2-7の半導体ウエハ加工用粘着シートについて、上記の4.（1）及び（2）に示した条件でそれぞれダイシングを行った後、高圧水銀灯ランプの紫外線照射機を用いて、半導体ウエハ加工用粘着シートの基材樹脂フィルム面側から照射量が200 mJ/cm²となるように紫外線照射を行い、その後、CANONマシナリー製CPS-6820（商品名）を用いてエキスパンドストローク5 mmにてエキスパンドし、その状態でピックアップを行った。ピックアップは先端径でR250の突き上げピンを用いて行った。評価項目は以下の項目について実施した。

[0062] （1）ピックアップ性

チップを実際にピックアップし、a. チップが問題なく突き上げ、b. 円形コレットで吸着、及びc. リードフレーム上に設置のいずれも問題なくできるか評価した。評価は、8インチウエハの中から200チップをピックアップし、そのうちどれ位のチップ数がピックアップできたかにより評価した。200チップ中180チップ以上ピックアップできたものを合格とし、表1-1～2-4にピックアップ成功チップ数を示した。

[0063] （2）チップ汚染性

チップ汚染性は図1の構成の半導体ウエハ加工用粘着シート（実施例1-1～1-10、1-12、1-13、2-1～2-10、比較例1-1～1

－４、２－１～２－５）については、以下の方法で評価した。

（２）－１ 目視試験

上記チップング性を評価した際、チップを剥がして、目視で確認した。ウエハ裏面に粘着剤の貼着もしくは汚染物の付着による虹色の光沢がない場合を合格とし、合格の場合は○、若干光沢が発生するが実用上問題ないレベルを△、粘着剤が貼着する場合を不合格とし、×で表示した。

（２）－２ 異物試験

表面を洗浄した鏡面仕上げのシリコンウエハ（６インチ）に、半導体ウエハ加工用粘着シートを貼合し、２４時間放置後、該シートを剥離した。該シートが貼合されていたウエハ表面に残留している異物の数をレーザー表面検査装置（サーフスキャン６４２０（商品名、ＫＬＡ・Ｔｅｎｃｏｒ（株）製）によって測定した。得られた結果を、次に示す評価基準で判定した。このうち、◎及び○を合格とし、△を実用上問題ないレベルであるとし、×を不合格とした。この結果を表に表示した。

◎：２０個未満、○：２０個以上９０個未満、△：９０個以上２００個未満、×：２００個以上

[0064] （３）粘着剤層と接着剤層との剥離性

８０℃に加熱されたホットプレート上に直径５インチのシリコンウエハを載せ、該シリコンウエハの表面温度が８０℃になったのを確認した後に、およそ１０秒間で、図２の構成の半導体ウエハ加工用粘着シート（実施例１－１１、２－１１～２－１５と比較例１－７、２－６、２－７）を貼合した。その後、ホットプレートを取り去り、半導体ウエハ加工用粘着シートが貼合されたシリコンウエハの表面温度を室温まで下げた。

その後、高圧水銀灯ランプの紫外線照射機を用いて、半導体ウエハ加工用粘着シートの基材樹脂フィルム面側から照射量が２００ｍＪ／ｃｍ^２となるように紫外線照射を行った。その後ＪＩＳ－０２３７に準拠し、紫外線照射後の半導体ウエハ加工用粘着シートのシリコンウエハに対する剥離力を測定した。測定条件は、９０°剥離で、剥離速度５０ｍｍ／分）とした。その剥離力

が0.5 N/25 mm以下の場合を合格とし、○とした。

[0065] [表1-1]

表1-1

光開始剤	種類	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	実施例1-5	実施例1-6
		2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン	オリゴ{2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン} n=2~3	オリゴ{2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン} n=2~3	1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン	2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン
	重量平均分子量	260	280	400~500	400~500	205	165
	配合部数	5	5	5	3.5	5	5
重合体(a)の配合部数		100	100	100	100	100	100
重合体(a)のヨウ素価		20	20	20	20	20	20
ピックアップ成功チップ数/全チップ数		200/200	200/200	200/200	200/200	200/200	180/200
チップ汚染性	目視試験	○	○	○	○	○	△
	異物試験	○	○	◎	◎	○	△

[0066] [表1-2]

表1-2

光開始剤	種類	実施例1-7	実施例1-8	実施例1-9	実施例1-10	実施例1-12	実施例1-13
		2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン
	重量平均分子量	260	260	260	260	260	260
	配合部数	1	10	5	5	5	5
重合体(a)の配合部数		100	100	100	100	100	100
重合体(a)のヨウ素価		20	20	20	50	0.5	55
ピックアップ成功チップ数/全チップ		200/200	200/200	200/200	200/200	180/200	180/200
チップ汚染性	目視試験	○	○	○	○	○	○
	異物試験	○	○	○	○	○	○

[0067] [表1-3]

表1-3

光開始剤	種類	比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3	比較例1-4
		ポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン
	重量平均分子量	2000	260	260	260
	部数	5	0.05	0.05	11
重合体(a)の配合部数		100	100	100	100
重合体(a)のヨウ素価		20	20	20	20
ピックアップ成功チップ数/全チップ数		100/200	50/200	150/200	200/200
チップ汚染性	目視試験	○	○	○	x
	異物試験	○	○	○	x

[0068]

[表1-4]

表1-4

			実施例1-11	比較例1-7
粘着剤層	光開始剤	種類	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	ポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤
		重量平均分子量	260	2000
		部数	5	5
	重合体(a)の配合部数		100	100
	重合体(a)のヨウ素価		20	20
接着剤層			エポキシ系	エポキシ系
ピックアップ成功チップ数/全チップ数			200/200	100/200
粘着剤層と接着剤層との剥離性			○	○

[0069] [表2-1]

表2-1

		実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6
光重合開始剤	種類	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン	オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン] n=2~3	オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン] n=2~3	1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン	2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン
	重量平均分子量	260	280	400~500	400~500	205	165
	配合部数	5	5	5	3.5	5	5
アクリル系ベース樹脂		100	100	100	100	100	100
分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する低分子量化合物	種類	UN-3320HA	UN-3320HA	UN-3320HA	UN-3320HA	UN-3320HA	UN-3320HA
	配合部数	100	100	100	100	100	100
ピックアップ成功チップ数/全チップ数		200/200	200/200	200/200	200/200	200/200	200/200
チップ汚染性	目視試験	○	○	○	○	○	△
	異物試験	○	○	◎	◎	○	△

[0070]

[表2-2]

表 2-2

		実施例2-7	実施例2-8	実施例2-9	実施例2-10
光重合開始剤	種類	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン
	重量平均分子量	260	260	260	260
	配合部数	1	10	5	5
アクリル系ベース樹脂		100	100	100	100
分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する低分子量化合物	種類	UN-3320HA	UN-3320HA	UN-3320HA	UN-3320HA
	配合部数	100	100	1	300
ビッカアップ 成功チップ数 ／全チップ数		200／200	200／200	200／200	200／200
チップ汚染性	目視試験	○	○	○	○
	異物試験	○	○	○	○

[0071] [表2-3]

表 2-3

		比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3	比較例2-4	比較例2-5
光重合開始剤	種類	ポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン
	重量平均分子量	2000	260	260	260	260
	配合部数	5	0.05	11	5	5
アクリル系ベース樹脂		100	100	100	100	100
分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する低分子量化合物	種類	UN-3320HA	UN-3320HA	UN-3320HA	UN-3320HA	UN-3320HA
	配合部数	100	100	100	0.5	310
ビッカアップ 成功チップ数 ／全チップ数		100／200	50／200	200／200	100／200	150／200
チップ汚染性	目視試験	○	○	×	○	○
	異物試験	○	○	×	○	○

[0072]

[表2-4]

表 2-4

光開始剤	種類	実施例 2-11	実施例 2-12	実施例 2-13	実施例 2-14	実施例 2-15	比較例 2-6	比較例 2-7
		2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	ポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン
	重量平均分子量	260	260	260	260	260	2000	260
	配合部数	5	5	5	5	5	5	5
アクリル系ベース樹脂		100	100	100	100	100	100	100
分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する低分子量化合物	種類	UN-3320HA	UN-9000PEP	UN-3320HC	UN-6050PTM	UN-901T	UN-3320HA	UN-9200A
	配合部数	100	100	100	100	100	100	100
接着剤層		エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系
ピックアップ成功チップ数/粘着剤層と接着剤層との剥離性		200/200 ○	200/200 ○	200/200 ○	195/200 ○	190/200 ○	100/200 ○	100/200 ○

[0073] 5. 第1の態様の半導体ウエハ加工用粘着テープ

表1-1～1-3からわかるように、図1に示す構成の半導体ウエハ加工用粘着シートについて評価した実施例では、200チップ中、180チップ以上の半導体チップをピックアップでき、チップ汚染や異物残りが少なく、うまくピックアップすることができた。実施例1-6はチップ汚染性や残留異数がややみられたが、実用上問題はないレベルだった。

またベース樹脂としてヨウ素価が0.5の重合体(a)を用いた粘着剤層で構成された半導体ウエハ加工用粘着シートの場合は、200チップ中、180の半導体チップをピックアップでき、合格レベルの特性を示した。

これに対し、光重合開始剤としてポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤を用いたところ（比較例1-1）、光開始剤が十分に溶解できず、発生したラジカルの移動が十分に円滑に行えない結果、200チップ中半分しかピックアップできなかった。

また、光重合開始剤の量を0.1質量部より少なくした場合（比較例1-2、1-3）、開始剤によるラジカル供給不足により、ピックアップ性に問題が生じ、10質量部より多くした場合（比較例1-4）、未反応物による昇華によりチップ汚染を生じた。

[0074] また表1-4からわかるように、図2に示す構成の半導体ウエハ加工用粘着シートについて評価した実施例1-11では、粘着剤層と接着剤層との間

でうまく界面剥離することができ、200チップ中、すべての半導体チップをピックアップすることができた。

これに対し、比較例1-7では、粘着剤層と接着剤層との間でうまく界面剥離することができず、200チップ中、100の半導体チップしかピックアップすることができなかった。

[0075] 5. 第2の態様の半導体ウエハ加工用粘着テープ

表2-1~2-3からわかるように、図1に示す構成の半導体ウエハ加工用粘着シートについて評価した実施例では、200チップ中、すべての半導体チップをピックアップでき、チップ汚染や異物残りが少なく、うまくピックアップすることができた。実施例2-6はチップ汚染性や残留異数がややみられたが、実用上問題はないレベルだった。

これに対し、光重合開始剤としてポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤を用いたところ（比較例2-1）、光開始剤が十分に溶解できず、発生したラジカルの移動が十分円滑に行えない結果、200チップ中半分しかピックアップできなかった。

また、光重合開始剤の量を0.1質量部より少なくした場合（比較例2-2）、開始剤によるラジカル供給不足により、ピックアップ性に問題が生じ、10質量部より多くした場合（比較例2-3）、未反応物による昇華によりチップ汚染を生じた。

分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する化合物の配合部数を1質量部より少なくすると（比較例2-4）、ピックアップ性が低下した。逆に、放射線重合性化合物の配合部数が300質量部より多い場合（比較例2-5）、粘着剤層に硬化収縮が発生し、チップ裏面に粘着剤が密着することにより、ピックアップ性の低下が見られた。

[0076] また表2-4からわかるように、図2に示す構成の半導体ウエハ加工用粘着シートについて評価した実施例2-11~2-15では、粘着剤層と接着剤層との間でうまく界面剥離することができ、200チップ中、すべての半導体チップをピックアップすることができた。

これに対し、重量平均分子量の大きい光重合開始剤を用いた比較例 2-6 では、粘着剤層と接着剤層との間でうまく界面剥離することができず、200 チップ中、100 の半導体チップしかピックアップすることができなかった。

また、分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する化合物の重量平均分子量が11,500のものを用いた比較例 2-7 でも、比較例 2-6 と同様に、200 チップ中、100 の半導体チップしかピックアップすることができなかった。

[0077] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

[0078] 本願は、2010年3月31日に日本国で特許出願された特願2010-84447および2010年3月31日に日本国で特許出願された特願2010-84531に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0079]
- 1 基材樹脂フィルム
 - 2 粘着剤層
 - 3 接着剤層
- 10、20 半導体ウエハ加工用粘着シート

請求の範囲

[請求項1] 放射線透過性の基材樹脂フィルムと、該基材樹脂フィルム上に粘着剤層が形成された半導体ウエハ加工用粘着シートであって、該粘着剤層が

(i-1) 主鎖の繰り返し単位に対して放射線硬化性炭素-炭素二重結合含有基を有する(メタ)アクリル系単量体部を有する残基を結合したアクリル系重合体(a)を主成分とするベース樹脂100質量部に対し、

(iii) ゲル透過クロマトグラフィ(以下、「GPC」という)法によって、ポリスチレンを標準物質として換算された重量平均分子量が1000未満の光重合開始剤(b)0.1~10質量部を含有する放射線硬化性樹脂組成物を用いた層で構成されていることを特徴とする半導体ウエハ加工用粘着シート。

[請求項2] 放射線透過性の基材樹脂フィルムと、該基材樹脂フィルム上に粘着剤層が形成された半導体ウエハ加工用粘着シートであって、該粘着剤層が

(i-2) アクリル系重合体100質量部に対し、

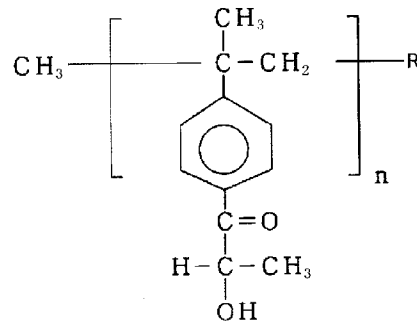
(ii) 分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する重量平均分子量が10,000以下の化合物(c)1~300質量部、

(iii) ゲル透過クロマトグラフィ(以下、「GPC」という)法によって、ポリスチレンを標準物質として換算された重量平均分子量が1000未満の光重合開始剤(b)0.1~10質量部を含有する放射線硬化性樹脂組成物を用いた層で構成されることを特徴とする半導体ウエハ加工用粘着シート。

[請求項3] 前記光重合開始剤(b)が、1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニル-ケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフ

オリノプロパンー１－オン、および下記一般式（１）で表されるオリゴマー

[化1]



一般式（１）

（式中、Rはアルキル基を表す。nは整数である。）

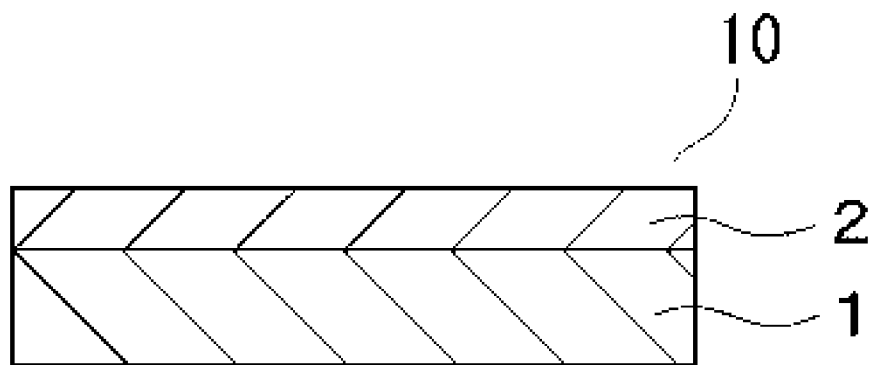
からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１又は２記載の半導体ウエハ加工用粘着シート。

[請求項4] 前記一般式（１）で表されるオリゴマーの重合度が $n = 2 \sim 4$ であることを特徴とする請求項３記載の半導体ウエハ加工用粘着シート。

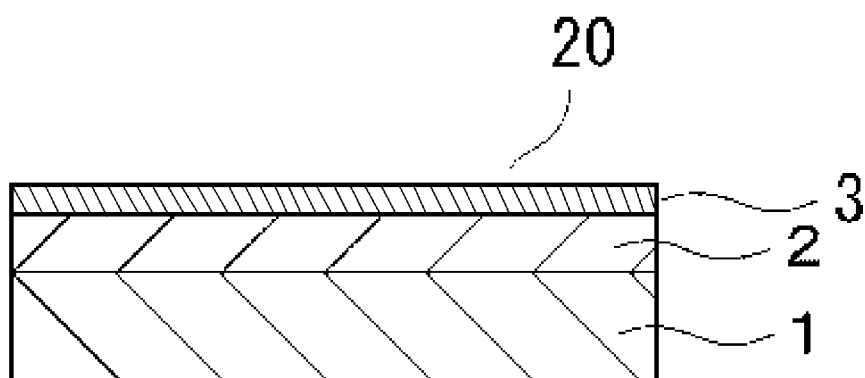
[請求項5] 前記主鎖の繰り返し単位に対して放射線重合性炭素－炭素二重結合含有基を有するアクリル系単量体を構成単位として含む重合体（a）のヨウ素価が１～５０であることを特徴とする請求項１、３又は４記載の半導体ウエハ加工用粘着シート。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項記載の半導体ウエハ加工用粘着シートの粘着剤層上に、さらに接着剤層が設けられたことを特徴とする半導体ウエハ加工用粘着シート。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/301(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J201/02(2006.01)i, H01L21/52(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/301, C09J7/02, C09J201/02, H01L21/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-194303 A (Nitto Denko Corp.), 27 August 2009 (27.08.2009), claim 1; paragraphs [0016], [0036], [0042] to [0047], [0080] to [0083] & US 2009/0209089 A1 & EP 2090633 A1 & KR 10-2009-0089264 A & CN 101515564 A	1, 3-6
X Y	JP 2007-220694 A (Nitto Denko Corp.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims 1, 6, 11; paragraphs [0035], [0053] to [0061], [0076] to [0084] & US 2006/0257651 A1 & EP 1724106 A1 & EP 1880843 A1 & KR 10-2006-0118329 A & CN 1865376 A	1, 3, 4 5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April, 2011 (21.04.11)Date of mailing of the international search report
10 May, 2011 (10.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057912

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-220863 A (Nitto Denko Corp.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims 1, 2; paragraphs [0023] to [0044], [0050], [0075] to [0082] & US 2007/0190318 A1 & EP 1820834 A1 & DE 602007000090 D & KR 10-2007-0082556 A & CN 101245152 A	1, 3, 4 5
Y	JP 2003-013011 A (Nitto Denko Corp.), 15 January 2003 (15.01.2003), claim 1; paragraphs [0001], [0014] to [0023] (Family: none)	5
X	JP 11-293201 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 26 October 1999 (26.10.1999), claims 1, 4; paragraphs [0016], [0018], [0025], [0029] to [0037] (Family: none)	2-4
X	JP 2007-150206 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), paragraphs [0016], [0022] to [0023], [0031] (Family: none)	2-4
P, X	JP 2010-232629 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims 1 to 4; paragraphs [0005], [0016], [0046] to [0047] & CN 101831261 A & KR 10-2010-0099658 A	1, 3, 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057912

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 is publicly known as described in the document 1 (JP 2009-194303 A), the document 2 (JP 2007-220694 A) or the document 3 (JP 2007-220863 A), and therefore cannot be considered to be a special technical feature.

Consequently, the inventions in claims 1 - 6 are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/301 (2006.01) i, C09J7/02 (2006.01) i, C09J201/02 (2006.01) i, H01L21/52 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/301, C09J7/02, C09J201/02, H01L21/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-194303 A (日東電工株式会社) 2009.08.27, 請求項 1, 段落【0016】 , 【0036】 , 【0042】 - 【0047】 , 【0080】 - 【0083】 & US 2009/0209089 A1 & EP 2090633 A1 & KR 10-2009-0089264 A & CN 101515564 A	1, 3-6
X Y	JP 2007-220694 A (日東電工株式会社) 2007.08.30, 請求項 1, 6, 11, 段落【0035】 , 【0053】 - 【0061】 , 【0076】 - 【0084】 & US 2006/0257651 A1 & EP 1724106 A1 & EP 1880843 A1 & KR 10-2006-0118329 A & CN 1865376 A	1, 3, 4 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

太田 良隆

3 P

3 2 1 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-220863 A (日東電工株式会社) 2007. 08. 30, 請求項 1, 2, 段落【0023】 - 【0044】 , 【0050】 , 【0075】 - 【0082】 & US 2007/0190318 A1 & EP 1820834 A1 & DE 602007000090 D & KR 10-2007-0082556 A & CN 101245152 A	1, 3, 4 5
Y	JP 2003-013011 A (日東電工株式会社) 2003. 01. 15, 請求項 1, 【0001】 , 【0014】 - 【0023】 (ファミリーなし)	5
X	JP 11-293201 A (日本合成化学工業株式会社) 1999. 10. 26, 請求項 1, 4, 段落【0016】 , 【0018】 , 【0025】 , 【0029】 - 【0037】 (ファミリーなし)	2-4
X	JP 2007-150206 A (古河電気工業株式会社) 2007. 06. 14, 段落【0016】 , 【0022】 - 【0023】 , 【0031】 (ファミリーなし)	2-4
P, X	JP 2010-232629 A (日立マクセル株式会社) 2010. 10. 14, 請求項 1-4, 【0005】 , 【0016】 , 【0046】 - 【0047】 & CN 101831261 A & KR 10-2010-0099658 A	1, 3, 4

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1（JP 2009-194303 A）、文献2（JP 2007-220694 A）又は文献3（JP 2007-220863 A）に記載されているとおり公知であるため、特別な技術的特徴を有するとは認められない。

したがって、請求項1-6に係る発明は単一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。