

(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2010-24435

(P2010-24435A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 145/00 (2006.01)	C 0 9 J 145/00	4 J 0 0 4
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	4 J 0 4 0
C 0 9 J 153/00 (2006.01)	C 0 9 J 153/00	
C 0 9 J 125/08 (2006.01)	C 0 9 J 125/08	
C 0 9 J 133/04 (2006.01)	C 0 9 J 133/04	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-74898 (P2009-74898)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成21年3月25日 (2009.3.25)		東京応化工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-158391 (P2008-158391)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(32) 優先日	平成20年6月17日 (2008.6.17)	(74) 代理人	110000338
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		特許業務法人原謙三国際特許事務所
		(72) 発明者	浅井 隆宏
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	三隅 浩一
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	今井 洋文
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物、接着フィルムおよび熱処理方法

(57) 【要約】

【課題】高温プロセス（特に、250 から350 ）を經過した後でも溶解できる接着剤層を形成することが可能な、接着剤組成物を提供する。

【解決手段】本発明に係る接着剤組成物は、マレイミド基を有するモノマーを含んでいる単量体組成物を共重合してなるポリマーを主成分とし、熱重合禁止剤をさらに含んでいる。これにより、高温プロセス経過後における溶解性が優れている接着剤層を形成できる、接着剤組成物を提供することができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

マレイミド基を有するモノマーを含んでいる単量体組成物を共重合してなるポリマーを主成分とする接着剤組成物であって、

熱重合禁止剤をさらに含んでいることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項 2】

上記熱重合禁止剤の含有量が、0.1質量%以上、10.0質量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3】

上記単量体組成物におけるマレイミド基を有するモノマーの含有量が、1.0質量%以上、25質量%以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の接着剤組成物。 10

【請求項 4】

上記熱重合禁止剤が、フェノール系の熱重合禁止剤であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

上記単量体組成物が、スチレンをさらに含んでおり、
上記ポリマーがスチレンブロックセグメントを有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

上記単量体組成物が、(メタ)アクリル酸アルキルエステルをさらに含んでいることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。 20

【請求項 7】

上記単量体組成物が、スチレンおよび(メタ)アクリル酸アルキルエステルをさらに含んでおり、

該スチレンに対する該(メタ)アクリル酸アルキルエステルの質量比が、0.1以上、3以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

フィルム上に、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の接着剤組成物を含有している接着剤層を備えていることを特徴とする接着フィルム。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の接着剤組成物を備えている被熱処理物を、250以上、350以下の範囲内で熱処理する工程を包含することを特徴とする熱処理方法。 30

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の接着剤組成物からなる接着剤層を、基板の表面に形成する形成工程と、

該形成工程の後、該基板を250以上、350以下で熱処理する熱処理工程と、

該熱処理工程の後、該基板から該接着剤層を剥離する剥離工程とを包含することを特徴とする熱処理方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】**【0001】**

本発明は、接着剤組成物、接着フィルムおよび熱処理方法に関するものである。さらに詳しくは、半導体ウェハーなどの半導体製品や光学系製品などに対する研削などの加工をする工程において、当該半導体製品にシートや保護基板を一時的に固定するための、接着剤組成物、および接着フィルム、ならびにその接着剤組成物を用いた熱処理方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、携帯電話、デジタルAV機器およびICカード等の高機能化にともない、搭載さ 50

れる半導体シリコンチップ（以下、チップ）の小型化、薄型化および高集積化への要求が高まっている。例えば、C S P（chip size package）およびM C P（multi-chip package）に代表されるような複数のチップをワンパッケージ化する集積回路についてもその薄型化が求められている。その中において、一つの半導体パッケージの中に複数の半導体チップを搭載するシステム・イン・パッケージ（S i P）は、搭載されるチップを小型化、薄型化および高集積化し、電子機器を高性能化、小型化かつ軽量化を実現する上で非常に重要な技術となっている。

【 0 0 0 3 】

薄型商品へのニーズに応えるためには、チップを150 μ m以下にまで薄くする必要がある。さらに、C S PおよびM C Pにおいては100 μ m以下、I Cカードにおいては50 μ m以下にチップを薄化加工する必要がある。

10

【 0 0 0 4 】

従来、S i P製品には、積層したチップごとの bumps（電極）と回路基板とを、ワイヤ・ボンディング技術により配線する手法が用いられている。また、このような薄型化や高集積化への要求に応えるためには、ワイヤ・ボンディング技術ではなく、貫通電極を形成したチップを積層し、チップの裏面に bumps を形成する貫通電極技術も必要となる。

【 0 0 0 5 】

薄型のチップは、例えば、高純度シリコン単結晶などをスライスしてウェハーとした後、ウェハー表面にI Cなどの所定の回路パターンをエッチング形成して集積回路を組み込み、得られた半導体ウェハーの裏面を研削機により研削して、所定の厚さに研削後の半導体ウェハーをダイシングしてチップ化することにより製造されている。このとき、上記所定の厚さは、100～600 μ m程度である。さらに、貫通電極を形成する場合は、厚さ50～100 μ m程度にまで研削している。

20

【 0 0 0 6 】

半導体チップの製造では、半導体ウェハー自体が肉薄で脆く、また回路パターンには凹凸があるので、研削工程やダイシング工程への搬送時に外力が加わると破損しやすい。また、研削工程においては、生じた研磨屑を除去したり、研磨時に発生した熱を除去するために精製水を用いて半導体ウェハー裏面を洗浄したりしながら研削処理している。このとき、洗浄に用いる上記精製水によって回路パターン面が汚染されることを防ぐ必要がある。

30

【 0 0 0 7 】

そこで、半導体ウェハーの回路パターン面を保護するとともに、半導体ウェハーの破損を防止するために、回路パターン面に加工用粘着フィルムを貼着した上で、研削作業が行われている。

【 0 0 0 8 】

また、ダイシング時には、半導体ウェハー裏面側に保護シートを貼り付けて、半導体ウェハーを接着固定した状態でダイシングし、得られたチップをフィルム基材側からニードルで突き上げてピックアップし、ダイパッド上に固定させている。

【 0 0 0 9 】

このような加工用粘着フィルムや保護シートとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）などの基材フィルムに接着剤組成物から形成した接着剤層が設けられたものが知られている（例えば特許文献1、特許文献2、特許文献3）。

40

【 0 0 1 0 】

また、加工用粘着フィルムや保護シートの代わりに窒化アルミニウム・窒化硼素気孔焼結体にラダー型シリコンオリゴマーを含浸せしめた保護基板を用い、この保護基板と半導体ウェハーとを熱可塑性フィルムを用いて接着する構成も開示されている（特許文献4）。また保護基板として半導体ウェハーと実質的に同一の熱膨張率のアルミナ、窒化アルミニウム、窒化硼素、炭化珪素等の材料を用い、また保護基板と半導体ウェハーとを接着する接着剤としてポリイミドなどの熱可塑性樹脂を用い、この接着剤の適用法として、1

50

0 ~ 100 μm の厚さのフィルムとする構成と、接着剤組成物をスピンコートし、乾燥させて20 μm 以下のフィルムにする方法が提案されている（特許文献5）。

【0011】

また、半導体素子の多層配線化に伴って、回路が形成された半導体ウェハの表面に接着剤組成物を用いて保護基板を接着し、半導体ウェハの裏面を研磨し、その後、研磨面をエッチングして鏡面にし、この鏡面に裏面側回路を形成するプロセスが実施されている。この場合、裏面側回路が形成されるまでは、保護基板は接着したままになっている（特許文献6）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0012】

【特許文献1】特開2003-173993号公報（平成15年6月20日公開）

【特許文献2】特開2001-279208号公報（平成13年10月10日公開）

【特許文献3】特開2003-292931号公報（平成15年10月15日公開）

【特許文献4】特開2002-203821号公報（平成14年7月19日公開）

【特許文献5】特開2001-77304号公報（平成13年3月23日公開）

【特許文献6】特開昭61-158145号公報（昭和61年7月17日公開）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

20

しかし、従来の加工用粘着フィルムなどは、貫通電極の形成のように、高温プロセスおよび高真空プロセスを必要とする工程に用いるには、高温環境下における接着強度の不足や、高真空環境下におけるガスの発生などによる接着不良が生じるという問題点、さらには、高温プロセス後における剥離時に、残渣物が残存するなどの剥離不良が生じるという問題点を有している。

【0014】

例えば、貫通電極の形成では、半導体チップにパンプを形成した後、半導体チップ間を接続するとき、200 程度まで加熱して、さらに高真空状態にするプロセスを要する。しかし、特許文献1および特許文献2にかかる保護テープの接着剤層を構成する接着剤組成物は、200 もの高温に対する耐性が無い。また、加熱により接着剤層にガスが発生するため接着不良となる。

30

【0015】

また、薄型の半導体ウェハは、研削やダイシングの後、保護基板から剥離することが必要となる。しかし、特許文献3に開示される保護テープの接着剤層を構成する接着剤組成物は、エポキシ樹脂組成物であり、200 もの高温ではエポキシ樹脂が変質して硬化するため、剥離時に残渣物が残り、剥離不良が生じるという問題点を有する。

【0016】

さらに、特許文献4および特許文献5にかかる保護基板と半導体ウェハとの接着に用いられる熱可塑性フィルムでは、吸湿した水分に由来するガスを生じるため、接着不良の問題が生じる。特許文献6にかかる半導体基板の加工方法では、エッチング液による鏡面化プロセスや真空蒸着による金属膜形成が行われるため、保護基板と半導体ウェハとを接着するための接着剤組成物には、耐熱性、剥離性が要求される。しかし、特許文献6には、接着剤組成物の組成について全く開示がなされていない。

40

【0017】

また、本発明者らの調査では、半導体ウェハやチップの加工において、アクリル系樹脂材料を用いた接着剤が、クラック耐性が良好であることから、好ましいとされている。しかし、このようなアクリル系樹脂材料を用いた接着剤においても、以下のような問題点を有することが判明した。

【0018】

（1）接着剤層と保護基板とを熱圧着したとき、接着剤層が吸湿した水分がガスとなっ

50

て接着界面に泡状の剥がれを生じるため、高温環境下における接着強度が低い。また、このようなガスの発生は、高温環境下における接着強度を低下させるのみならず、真空条件による加工プロセスなどを行う場合において、真空環境の作製または保持に支障を来たす。

【 0 0 1 9 】

(2) 半導体ウェハーがアルカリ性スラリーやアルカリ性現像液などのアルカリ性の液体に触れる工程を有する場合、アルカリ性の液体によって接着剤組成物の接触面が剥離、溶解、分散などにより劣化してしまう。

【 0 0 2 0 】

(3) 約 2 0 0 ℃ に加熱した場合、耐熱性が低いため接着剤組成物に変質し、剥離液に不溶な物質が形成されるなど、剥離不良を生じる。

【 0 0 2 1 】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その主たる目的は、高温環境下（特に 2 0 0 ℃ ～ 2 5 0 ℃）における高い接着強度、高い耐熱性、および耐アルカリ性を有し、吸湿性が低く、さらに、高温および/または高真空環境下における加工プロセスなど（以下、単に「高温プロセス」と表記する）を経た後でも半導体ウェハーおよびチップなどからの剥離が容易な接着剤組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 2 】

本発明に係る接着剤組成物は、上記の問題を解決するために、マレイミド基を有するモノマーを含んでいる単量体組成物を共重合してなるポリマーを主成分とする接着剤組成物であって、熱重合禁止剤をさらに含んでいることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 2 3 】

本発明に係る接着剤組成物は、以上のように、マレイミド基を有するモノマーを含んでいる単量体組成物を共重合してなるポリマーを主成分とし、熱重合禁止剤をさらに含んでいる。そのため、得られる接着剤組成物が、マレイミド基を有するモノマーに由来するイミド環をポリマーの主鎖に有することになる。それにより、得られる接着剤組成物の高温での耐熱性、高温環境下での接着性（特に 2 0 0 ℃ ～ 2 5 0 ℃）、耐アルカリ性が向上する。

【 0 0 2 4 】

さらに、この接着剤組成物には、熱重合禁止剤が含まれている。それにより、高温プロセス（特に、2 5 0 ℃、3 P a）における熱重合が抑制され、高温プロセスを経た後でも、接着剤組成物により形成された接着剤層を容易に剥離することができる。

【 0 0 2 5 】

以上より、本発明においては、耐熱性、高温環境下（特に 2 0 0 ℃ ～ 2 5 0 ℃）における接着強度、および耐アルカリ性に優れており、2 5 0 ℃ で 1 時間加熱する高温プロセス後においても、接着剤組成物により形成された接着剤層を容易に剥離することができる、接着剤組成物を提供することができるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

〔接着剤組成物〕

本発明に係る接着剤組成物の一実施形態について以下に説明する。

【 0 0 2 7 】

本発明に係る接着剤組成物は、マレイミド基を有するモノマー（以下、マレイミド基含有モノマーという）を含んでいる単量体組成物を共重合してなるポリマーを主成分とする接着剤組成物であって、熱重合禁止剤をさらに含んでいる接着剤組成物である。

【 0 0 2 8 】

本発明の接着剤組成物は、接着剤としての用途に用いるのであれば、その具体的な用途は特に限定されるものではない。本実施の形態では、本発明の接着剤組成物をウエハサバ

10

20

30

40

50

ートシステムのために半導体ウェハーをサポートプレートに一時的に接着する用途に用いる場合を例に挙げて説明する。

【0029】

本明細書において「主成分」とは、本発明の接着剤組成物に含まれる他のいずれの成分よりも、その含量が多いことをいう。よって、主成分の含有量は、接着剤組成物中に含まれる成分のうち、最も多い量である限り、限定されるものではないが、好ましくは、接着剤組成物の総量を100質量部としたとき、主成分の含有量は50質量部以上、100質量部以下が好ましく、さらに好ましくは70質量部以上、100質量部以下である。50質量部以上であれば、本発明の接着剤組成物が備える高い耐熱性、高温環境下（特に200～250）における高い接着強度、耐アルカリ性、250で1時間加熱する加熱工程などの、高温プロセス後の剥離の容易性に係る効果が良好に発揮される。

10

【0030】

なお、本明細書などにおける「サポートプレート」とは、半導体ウェハーを研削するときに、半導体ウェハーに貼り合わせることによって、研削により薄化した半導体ウェハーにクラックおよび反りが生じないように保護するために用いられる基板のことである。

【0031】

（熱重合禁止剤）

本発明に係る接着剤組成物は、熱重合禁止剤を含有している。熱重合禁止剤は、熱によるラジカル重合反応を防止するのに有効な物質である。熱重合禁止剤は、ラジカルに対して高い反応性を示し、モノマーよりも優先的に反応するため、重合が禁止される。そのため、本発明に係る接着剤組成物は、高温環境下（特に250～350）における接着剤組成物の重合反応が抑制される。これにより、250で1時間加熱する高温プロセスを経ても、接着剤組成物を容易に溶解できる。したがって、接着剤組成物により形成される接着剤層を、高温プロセス後においても容易に剥離することができ、また残渣の発生も抑えることができる。

20

【0032】

熱重合禁止剤としては、熱によるラジカル重合反応を防止するのに有効であれば特に限定されるものではないが、フェノール系の熱重合禁止剤が好ましい。

【0033】

熱重合禁止剤としては、例えばピロガロール、ベンゾキノ、ヒドロキノ、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノ、アミルキノ、アミロキシヒドロキノ、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノモノプロピルエーテル、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール)、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エチリデン]ビスフェノール、4,4',4''-エチリデントリス(2-メチルフェノール)、4,4',4''-エチリデントリスフェノール、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3,9-ビス[2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、トリエチレングリコール-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、n-オクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]（商品名IRGANOX 1010、チバスペシャリティケミカルズ社製）、トリス(3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が挙げら

30

40

50

れ、これらの中でもフェノール系の熱重合禁止剤が好ましい。

【0034】

熱重合禁止剤の含有量は、主成分として含まれるポリマー、ならびに接着剤組成物の用途および使用環境に応じて適宜決定すればよいが、0.1質量%以上、10.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは、0.5質量%以上、7.0質量%以下であり、最も好ましくは、1.0質量%以上、5.0質量%以下である。上記範囲内とすることにより、熱による重合を抑える効果が良好に発揮され、高温プロセス後における接着剤層の剥離をさらに容易にすることが可能である。また、上記範囲内とすることにより、クラックの発生を防止することができる。

【0035】

10

(マレイミド基含有モノマー)

本発明に係る接着剤組成物は、単量体組成物に、マレイミド基含有モノマーを含む。マレイミド基含有モノマーを含むことにより得られる接着剤組成物は、主成分であるポリマーの主鎖にイミド環(イミド基を含む複素環)を有することになる。それにより、耐熱性、高温環境下(特に200 ~ 250)における接着強度が向上する。また、接着剤組成物により形成される接着剤層を、250 で1時間加熱する加熱工程などの高温プロセス後においても、容易に剥離することができる。

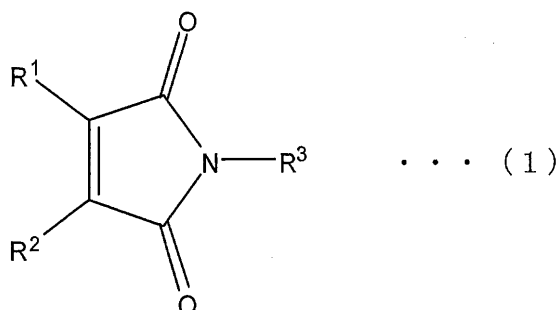
【0036】

マレイミド基含有モノマーは、マレイミド基を有しており、他の単量体成分と共重合可能である限り、限定されるものではないが、下記一般式(1)

20

【0037】

【化1】



30

【0038】

(R¹ ~ R³ は、それぞれ独立して、水素原子、または、炭素数1 ~ 20の有機基を表し、該有機基は酸素原子、窒素原子、硫黄原子、およびハロゲン原子を含んでもよい。)で表される化合物であることが好ましい。

【0039】

上記一般式(1)においてR¹またはR²で表される有機基は、水素原子、メチル基、エチル基であることが好ましく、中でも水素原子であることがより好ましい。

【0040】

上記一般式(1)においてR³で表される有機基としては、直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、脂肪族環式炭化水素基、アリール基、アラルキル基、および、マレイミド基を有する有機基が好ましく、中でも、アルキル基、脂肪族環式炭化水素基、アリール基がより好ましい。

40

【0041】

ここで、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物などを意味するものと定義する。例えば「脂肪族環式炭化水素基」とは、芳香族性を持たない単環式炭化水素基または多環式炭化水素基であることを示す。

【0042】

R³で表されるアルキル基、脂肪族環式炭化水素基、アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限はなく、例えば、ハロゲン原子、炭素数1 ~ 6の直

50

鎖状または分枝鎖状のアルキル基、および炭素数 3 ~ 6 の脂肪族環式炭化水素基などが挙げられる。ここで、「置換基を有する」とは、アルキル基、脂肪族環式炭化水素基、またはアリール基の水素原子の一部または全部が置換基で置換されていることを意味する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

【0043】

R³ で表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ラウリル基およびステアリル基などが挙げられ、中でもメチル基が好ましい。

【0044】

R³ で表される有機基がアルキル基であるマレイミド基含有モノマーとしては、例えば、N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - n - プロピルマレイミド、N - イソプロピルマレイミド、N - n - ブチルマレイミド、N - イソブチルマレイミド、N - s e c - ブチルマレイミド、N - t e r t - ブチルマレイミド、N - n - ペンチルマレイミド、N - n - ヘキシルマレイミド、N - n - ヘプチルマレイミド、N - n - オクチルマレイミド、N - ラウリルマレイミド、N - ステアリルマレイミドなどが挙げられ、中でも、工業的供給安定性、耐熱性の点から、N - メチルマレイミドが好ましい。

【0045】

R³ で表される脂肪族環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびシクロオクチル基などが挙げられ、中でもシクロヘキシル基が好ましい。

【0046】

R³ で表される有機基が脂肪族環式炭化水素基であるマレイミド基含有モノマーとしては、例えば、N - シクロプロピルマレイミド、N - シクロブチルマレイミド、N - シクロペンチルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - シクロヘプチルマレイミド、N - シクロオクチルマレイミドなどが挙げられ、中でも、工業的供給安定性、耐熱性の点から、N - シクロヘキシルマレイミドが好ましい。

【0047】

R³ で表されるアリール基としては、フェニル基およびメチルフェニル基などが挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

【0048】

R³ で表される有機基がアリール基を有するマレイミド基含有モノマーとしては、例えば、N - フェニルマレイミド、N - m - メチルフェニルマレイミド、N - o - メチルフェニルマレイミド、N - p - メチルフェニルマレイミドなどが挙げられ、中でも工業的供給安定性、耐熱性の点から、N - フェニルマレイミドが好ましい。

【0049】

これらの他に、マレイミド基含有モノマーとして、N - ベンジルマレイミド、N - フェネチルマレイミド、1 - メチル - 2 , 4 - ビスマレイミドベンゼン、N , N ' - m - フェニレンビスマレイミド、N , N ' - p - フェニレンビスマレイミド、N , N ' - m - トルイレンビスマレイミド、N , N ' - 4 , 4 - ビフェニレンビスマレイミド、N , N ' - 4 , 4 - (3 , 3 ' - ジメチル - ビフェニレン) ビスマレイミド、N , N ' - 4 , 4 - (3 , 3 ' - ジメチルジフェニルメタン) ビスマレイミド、N , N ' - 4 , 4 - (3 , 3 ' - ジエチルジフェニルメタン) ビスマレイミド、N , N ' - 4 , 4 - ジフェニルメタンビスマレイミド、N , N ' - 4 , 4 - ジフェニルプロパンビスマレイミド、N , N ' - 3 , 3 ' - ジフェニルスルホンビスマレイミド、N , N ' - 4 , 4 - ジフェニルエーテルビスマレイミドなどが挙げられる。

【0050】

なお、接着剤組成物の主成分であるポリマーを構成するマレイミド基含有モノマーは、1 種類のみを用いてもよいし、また 2 種類以上を混合して用いてもよい。

【0051】

マレイミド基含有モノマーの混合量は、単量体組成物に含まれる他の化合物と共重合反応が進む限り、限定されるものではなく、目的とする接着強度、耐熱性などの接着剤組成物の性質に応じて、適宜定めればよいが、単量体組成物におけるマレイミド基含有モノマーの含有量が、1.0質量%以上、25質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上、20質量%以下である。1.0質量%以上であれば、耐熱性、高温環境下での接着強度がより向上した接着剤を得ることが可能であり、25質量%以下であれば、高温プロセス後における剥離がさらに容易になる接着剤を得ることが可能である。

【0052】

(スチレン)

本実施の形態に係る接着剤組成物は、単量体組成物に、スチレンをさらに含んでもよい。スチレンは、200以上の高温環境下においても変質することが無いため、接着剤組成物の耐熱性が向上する。

10

【0053】

単量体組成物がスチレンを含む場合には、スチレンの混合量は、単量体組成物に含まれる他の化合物と共重合反応が進む限り、限定されるものではなく、目的とする接着強度、耐熱性などの接着剤組成物の性質に応じて、適宜定めればよいが、スチレンと、マレイミド基含有モノマーとを含む単量体組成物の総量を100質量部としたとき、スチレンの混合量が1質量部以上、60質量部以下であることが好ましく、20質量部以上、60質量部以下であることがより好ましい。1質量部以上であれば、耐熱性がより向上した接着剤を得ることが可能であり、60質量部以下であれば、クラック耐性が向上した接着剤を得ることができる。

20

【0054】

(スチレンブロックセグメント)

本実施の形態に係る接着剤組成物の主成分であるポリマーは、スチレンブロックセグメントを有していてもよい。

【0055】

スチレンブロックセグメントを有するポリマーを主成分とする接着剤組成物は、接着剤組成物と被接着物との界面におけるガスの発生を防ぐことができる。そのため、加熱時、真空時において、上記界面におけるガスの発生による接着剤組成物の層間剥離を防ぎ、高温環境下における接着強度が向上した接着剤組成物を得ることができる。

30

【0056】

また、高温環境下における上記接着剤組成物中の分子鎖同士の解離が抑制されるため、高温環境下における接着剤組成物の変質を防ぐことができる。よって、接着強度が向上し、さらに、高温プロセスを経た後においても、容易に剥離することができる。

【0057】

また、スチレンをブロック化することで、接着剤組成物の塗膜において擬似的な海島構造が形成され、相対的に硬い領域と相対的に柔らかい領域とが生じる。これにより熱による応力緩和を起こすことができる。結果として、接着剤組成物の高温耐性を維持しつつ、クラックの発生を抑制できる。さらにクラックの発生を抑えることにより、クラックからの溶剤の浸入およびごみの発生を抑えることができる。これにより、工程不良が軽減し、工程内の歩留まりが向上する。

40

【0058】

なお、本明細書でいう「スチレンブロックセグメント」とは、ポリマーにおいて、スチレンがブロック単位で共重合した部位をいう。ここで、重合を開始させた後にスチレンを添加すると、他の成分の共重合がほぼ終了しているため、当該スチレンのみのブロック体が形成される。よって、スチレンブロックセグメントは、他の単量体成分の重合を開始させた後に添加したスチレンのみが重合したブロック共重合体であるといえる。

【0059】

スチレンによる、スチレンブロックセグメントの形成は、スチレンの全部または一部を、当該スチレンの残部と、マレイミド含有モノマーを含む他のモノマー成分とを混合して

50

共重合反応を開始させた後、共重合反応を終了させる前に、一括して、または複数回に分けて、共重合反応系、すなわち共重合反応させている反応器などに混合することにより行う。

【0060】

スチレンブロックセグメントを形成するスチレンの量は、共重合反応を開始させた後に加えるスチレンの量で調整される。そして、その量は、目的とする接着強度、耐熱性等の接着剤組成物の性質に応じて適宜設定すればよいが、本実施の形態に係る接着剤組成物の製造に用いるスチレンの全量を100質量部としたとき、1質量部以上、100質量部以下であることが好ましい。

【0061】

さらに、共重合反応を開始させた後に加えるスチレンは、一括して、すなわちスチレンの全量を一度に、加えることが好ましい。また、共重合反応に要する時間の内、半分の時間が経過するより前に加えることが好ましい。このようにすれば、スチレンが密集して共重合することで、スチレンブロックセグメントが接着剤組成物中に好適に形成される。

【0062】

((メタ) アクリル酸アルキルエステル)

本発明に係る接着剤組成物は、単量体組成物に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルをさらに含んでもよい。

【0063】

本明細書において、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとは、炭素数15~20のアルキル基を有するアクリル系長鎖アルキルエステルおよび炭素数1~14のアルキル基を有するアクリル系アルキルエステルを意味する。

【0064】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルを単量体組成物に含めることにより、接着剤組成物の主成分であるポリマー内に含まれるアルキル鎖の含有率が増加する。これにより接着剤組成物において応力緩和を起こすことが可能であり、結果として、高温耐性を維持しつつ、クラックの発生を抑制できる。さらにクラックの発生を抑えることにより、クラックからの溶剤の浸入およびごみの発生を抑えることができる。これにより、工程不良が低減し、工程内の歩留まりが向上する。

【0065】

アクリル系長鎖アルキルエステルとしては、アルキル基がn-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基などからなるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルが挙げられる。なお、アクリル系長鎖アルキルエステルのアルキル基は、直鎖状であってもよいし、また分岐鎖を有していてもよい。

【0066】

炭素数1~14のアルキル基を有するアクリル系アルキルエステルとしては、従来の(メタ)アクリル系接着剤に用いられている公知のエステルが挙げられる。例えば、アルキル基がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ラウリル基、トリデシル基などからなるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルを挙げることができる。

【0067】

なお、接着剤組成物の主成分であるポリマーを構成する(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、1種類のみを用いてもよいし、また2種類以上を混合して用いてもよい。

【0068】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの混合量は、単量体組成物に含まれる他の化合物と共重合反応が進む限り、限定されるものではなく、目的とする接着強度、耐熱性などの接着剤組成物の性質に応じて、適宜定めればよいが、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとマレイミド基含有モノマーとを含む単量体組成物の総量を100質量部としたとき、

10

20

30

40

50

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの混合量が10質量部以上、90質量部以下であることが好ましく、より好ましくは20質量部以上、80質量部以下である。10質量部以上であれば、柔軟性およびクラック耐性がより向上した接着剤を得ることが可能であり、90質量部以下であれば、耐熱性の低下、剥離不良および吸湿性が抑制された接着剤を得ることができる。

【0069】

本発明に係る接着剤組成物は、単量体組成物に、スチレンおよび(メタ)アクリル酸アルキルエステルのいずれもが含まれていてもよい。単量体組成物にスチレンおよび(メタ)アクリル酸アルキルエステルのいずれもが含まれている場合に、単量体組成物中におけるスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの質量比は、本発明における本質的な特性を損なわない限り限定されるものではないが、スチレンに対する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの質量比が、0.1以上、3以下の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、スチレンに対する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの質量比が0.5以上、2.5以下の範囲内である。上記範囲内とすることにより、耐熱性および接着性などが良好なものとなる。

【0070】

(二官能性モノマー)

本発明に係る接着剤組成物は、さらに二官能性モノマーを含んでいてもよい。二官能性モノマーを含んでいる場合、得られる接着剤組成物では、その構成分子が、当該二官能性モノマーを介して架橋される。架橋することによって、三次元構造をとり、当該接着剤組成物の質量平均分子量が大きくなる。一般に接着剤の技術分野において、構成する分子の質量平均分子量が大きくなると、接着剤組成物の内部エネルギーが向上することが知られている。そして、高温環境下における接着強度の高低は、この内部エネルギーも一つの要因となっていることが知られている。また、接着剤組成物の質量平均分子量が大きくなると、見かけのガラス転移点も上昇し、これにより接着強度が向上する。つまり、上記単量体組成物が、さらに二官能性モノマーを含んでいる場合、接着剤組成物の質量平均分子量が大きくなり、高温環境下における接着強度が向上する。

【0071】

さらに、上記単量体組成物が二官能性モノマーを含んでいる場合、高温環境下における上記接着剤組成物中の分子鎖同士の解離が抑制される。これにより、高温時における接着強度が向上し、また、高温プロセスを経た後においても、容易に剥離することができる。また、上記ポリマー中における、耐アルカリ性低下の原因となるカルボキシル基の含有量を低く抑えることができるため、これを主成分とする上記接着剤組成物は、高い耐アルカリ性を有する。

【0072】

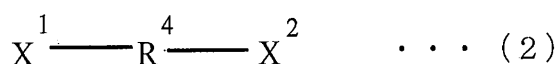
従って、耐熱性、耐アルカリ性、および高温環境下における接着強度がより高く、高温プロセス後でもさらに剥離の容易な接着剤組成物を提供することができる。

【0073】

本明細書において二官能性モノマーとは、官能基を二つ備えた化合物をいう。すなわち、上記二官能性モノマーは、官能基を二つ備えた化合物であれば、限定されるものではないが、下記一般式(2)

【0074】

【化2】



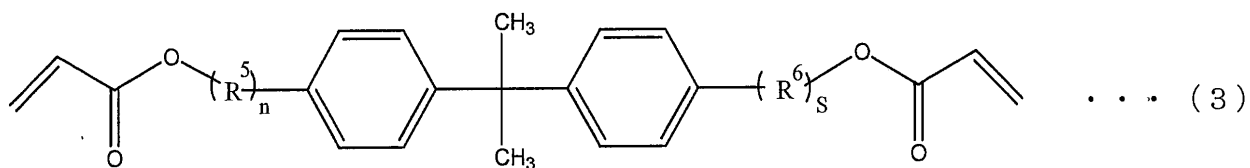
【0075】

(R^4 は、炭素数2~20の2価のアルキル基、または、環式構造を有する炭素数6~20の2価の有機基を表し、酸素原子を含んでもよい。 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、(メタ)アクリロイル基、ビニル基を表す。)

で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの二官能性モノマーであることが好ましい。上記一般式(2)で示される化合物としては、ジメチロール・トリシクロデカンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールアクリレート、ナフタレンジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレートおよび下記式(3)

【0076】

【化3】



10

【0077】

(R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを表し、 n および s は、それぞれ独立して 0 ~ 4 の整数である)

で示される化合物が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0078】

これらの中でも、ジメチロール・トリシクロデカンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールアクリレート、ナフタレンジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレートおよび上記式(3)からなる群から選ばれる少なくとも一つの二官能性モノマーであることが、さらに好ましい。これらの二官能性モノマーは、その他の単量体組成物の成分と架橋しやすく、その架橋構造も安定である。よって、高温環境下における接着強度および耐熱性が、さらに向上した接着剤組成物を得ることができるからである。

20

【0079】

本発明に係る接着剤組成物に上記二官能性モノマーを含ませる場合、当該二官能性モノマーの量は、接着強度等の目的とする接着剤組成物の性質に応じて適宜設定すればよいが、上記マレイミド基含有モノマーと、上記スチレンと、上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの総量を100質量部としたとき、0.1~0.5質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.1~0.3質量部である。0.1~0.5質量部であれば、得られる接着剤組成物の、高温環境下における接着強度および耐熱性がさらに向上し、また吸湿性を抑制することができるため、接着剤組成物のゲル化を防止できる。

30

【0080】

(接着剤組成物における主成分以外の成分)

本実施の形態に係る接着剤組成物には、本発明における本質的な特性を損なわない範囲において、混和性のある添加剤、例えば接着剤の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、接着助剤、安定剤、着色剤および界面活性剤などの慣用されているものをさらに添加することができる。

【0081】

さらに、接着剤組成物は、本発明における本質的な特性を損なわない範囲において、粘度調整のために有機溶剤を用いて希釈してもよい。有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールまたはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンなどの環式エーテル類；および乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エ

40

50

トキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。特に、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールまたはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体がより好ましい。

【0082】

有機溶剤の使用量は、接着剤組成物を塗布する膜厚に応じて適宜設定されるものであり、接着剤組成物が半導体ウェハーなどの支持体上に塗布可能な濃度であればよく、特に限定されるものではない。一般的には、接着剤組成物の固形分濃度が20～70質量%、より好ましくは25～60質量%の範囲内となるように用いられる。

10

【0083】

〔接着剤組成物の調製方法〕

（共重合反応）

単量体組成物の共重合反応は、公知の方法により行えばよく、特に限定されるものではない。例えば、既存の攪拌装置を用いて、単量体組成物を攪拌することにより、本発明に係る接着剤組成物の主成分であるポリマーを得ることができる。

【0084】

共重合反応における温度条件は、適宜設定すればよく、限定されるものではないが、60～150であることが好ましく、さらに好ましくは70～120である。

20

【0085】

また、共重合反応においては、適宜、溶媒を用いてもよい。溶媒としては、上記した有機溶剤を用いることができ、中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「PGMEA」と表記する）がより好ましい。

【0086】

また、本実施の形態に係る共重合反応においては、適宜、重合開始剤を用いてもよい。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）などのアゾ化合物；デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス（3,5,5-トリメチルヘキサノイル）パーオキシド、コハク酸パーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過酸化物が挙げられる。これらのうち1種類のみを用いてもよく、または適宜2種以上を混合して用いてもよい。また、重合開始剤の使用量は、単量体組成物の組み合わせや反応条件などに応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

30

【0087】

本発明に用いるポリマーの重量平均分子量の好ましい範囲としては、10000～300000が好ましく、20000～200000がより好ましく、30000～150000特に好ましい。10000以上とすることにより、良好な柔軟性を持たせることができる。30000以下とすることにより、耐熱性が良好となる。

40

【0088】

（熱重合禁止剤の添加）

熱重合禁止剤を上記ポリマーに添加する方法は、公知の方法により実施すればよく、特に限定されないが、例えば、共重合反応を終了させた後に、一括して、または複数回に分けて、共重合反応系、すなわち共重合反応を行った反応器などに混合することにより行う方法が挙げられる。また、熱重合禁止剤を適切な有機溶剤に溶解して添加してもよい。

【0089】

50

〔接着フィルム〕

上述した本発明に係る接着剤組成物は、用途に応じて様々な利用形態を採用することができる。例えば、液状のまま、半導体ウェハーなどの被加工体の上に塗布して接着剤層を形成する方法を用いてもよいし、本発明に係る接着フィルム、すなわち、予め可撓性フィルムなどのフィルム上に上記のいずれかの接着剤組成物を含む接着剤層を形成した後、乾燥させておき、このフィルム（接着フィルム）を、被加工体に貼り付けて使用方法（接着フィルム法）を用いてもよい。

【0090】

このように、本発明に係る接着フィルムは、フィルム上に、上記のいずれかの接着剤組成物を含む接着剤層を備える。

10

【0091】

そのため、単量体組成物が、マレイミド基含有モノマーを含有することにより、接着剤層を構成する接着剤組成物の耐熱性が向上し、耐熱性、高温環境下における接着強度の優れた接着フィルムを得ることができる。

【0092】

また、接着剤組成物が、熱重合禁止剤を含有することにより、接着剤層の溶解性が向上し、剥離が容易となる接着フィルムを得ることができる。

【0093】

接着フィルムは、接着剤層にさらに保護フィルムを被覆して用いてもよい。この場合には、接着剤層上の保護フィルムを剥離し、被加工体の上に露出した接着剤層を重ねた後、接着剤層から上記フィルムを剥離することによって被加工体上に接着剤層を容易に設けることができる。

20

【0094】

したがって、この接着フィルムを用いれば、被加工体の上に直接、接着剤組成物を塗布して接着剤層を形成する場合と比較して、膜厚均一性および表面平滑性の良好な接着剤層を形成することができる。

【0095】

接着フィルムの製造に使用する上記フィルムとしては、フィルム上に製膜された接着剤層を当該フィルムから剥離することができ、接着剤層を保護基板やウェハーなどの被処理面上に転写できる離型フィルムであれば限定されるものではない。例えば、膜厚15～125 μm のポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、およびポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムからなる可撓性フィルムが挙げられる。上記フィルムには、必要に応じて、転写が容易となるように離型処理が施されていることが好ましい。

30

【0096】

上記フィルム上に接着剤層を形成する方法としては、所望する接着剤層の膜厚や均一性に応じて適宜、公知の方法を用いて、フィルム上に接着剤層の乾燥膜厚が10～1000 μm となるように、本発明に係る接着剤組成物を塗布する方法が挙げられる。

【0097】

また、保護フィルムを用いる場合、保護フィルムとしては、接着剤層から剥離することができる限り限定されるものではないが、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、およびポリエチレンフィルムが好ましい。また、各保護フィルムは、シリコンをコーティングまたは焼き付けしてあることが好ましい。接着剤層からの剥離が容易となるからである。保護フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが15～125 μm が好ましい。保護フィルムを備えた接着フィルムの柔軟性を確保できるからである。

40

【0098】

接着フィルムの使用方法是、特に限定されるものではないが、例えば、保護フィルムを用いた場合には、これを剥離した上で、被加工体の上に露出した接着剤層を重ねて、フィルム上（接着剤層の形成された面の裏面）から加熱ローラを移動させることにより、接着

50

剤層を被加工体の表面に熱圧着させる方法が挙げられる。このとき、接着フィルムから剥離した保護フィルムは、順次巻き取りローラなどのローラでロール状に巻き取れば、保存し再利用することが可能である。

【0099】

本実施形態の接着剤組成物は接着剤組成物として接着用途に用いられる限り、特に限定されるものではないが、半導体ウェハーの精密加工用保護基板を半導体ウェハーなどの基板に接着するための接着剤組成物として好適に用いることができる。本発明の接着剤組成物は、特に、半導体ウェハーなどの基板を研削して薄板化する際に、当該基板をサポートプレートに貼り付けるための接着剤組成物として、好適に用いることができる（例えば、特開2005-191550号公報）。

10

【0100】

〔剥離液〕

本実施形態に係る接着剤組成物を取り除くための剥離液、すなわち接着剤組成物を溶解させ、本接着剤組成物より形成されている接着剤層を剥離させる剥離液としては、通常用いられる剥離液を用いることができるが、特にPGMEAおよび酢酸エチル、ならびにメチルエチルケトンの主成分とする剥離液が環境負荷および剥離性の点で好ましい。

【0101】

〔熱処理方法〕

本発明の熱処理方法は、上述した接着剤組成物を備えている被熱処理物を、250以上350以下の範囲内で熱処理する工程を包含することを特徴とする。

20

【0102】

さらに、本発明の熱処理方法は、上述した接着剤組成物からなる接着剤層を、基板の表面に形成する形成工程と、該形成工程の後、該基板を250以上、350以下で熱処理する熱処理工程と、該熱処理工程の後、該基板から該接着剤層を剥離する剥離工程とを包含することを特徴とする。

【0103】

まず、本発明の接着剤組成物を用いて、基板上に接着剤層を形成する（形成工程）。接着剤層を形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、上述した接着フィルムを用いて接着剤層を形成する方法、ならびに、アプリケーションおよびバーコーターなど公知の技術を用いて直接塗布する方法などが挙げられる。これらの方法によれば、膜厚の均一性に優れた接着剤の塗膜を形成することができる。

30

【0104】

基板上に接着剤層を形成した後に、接着剤層に非熱処理物を接着させる。次いで、基板と接着した非熱処理物に所望の熱処理を施す（熱処理工程）。熱処理における温度は、非熱処理物に施す処理内容に応じて適宜決定することができるが、250以上が好ましく、より好ましくは250以上、350以下である。また熱処理は、高真空下（例えば、3Pa）で行うものであってもよい。上記温度で処理することにより、本発明の接着剤組成物における高温接着性、および高温プロセス後の剥離容易性に係る効果が良好に発揮される。

【0105】

40

非熱処理物に熱処理を施した後に、非熱処理物を基板から剥離するために、上述したPGMEAなどの剥離液を用いて、接着剤層を溶解して剥離させる（剥離工程）。

【0106】

本発明の熱処理方法においては、本発明に係る接着剤組成物が用いられている。したがって、250の高温においても接着強度が良好に維持されており、また、250以上の高温、3Paの高真空のプロセスを経た後でも、接着剤層を容易に剥離させることができる。

【0107】

本実施形態の熱処理方法の用途としては、熱処理に際して本発明の接着剤組成物が使用されている限り、特に限定されるものではないが、半導体ウェハーの精密加工用保護基板

50

を半導体ウェハーなどの基板に接着して、高温プロセスを通過させ、次いで保護基板と半導体ウェハーとを分離させる、一連の作業に好適に用いることができる。

【0108】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0109】

まず、実施例1に係る接着剤組成物の具体的な調製方法について説明する。

【0110】

還流冷却器、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた容量300mlの4つ口フラスコに、溶剤としてPGMEA111.6g、ならびに、モノマー単量体として、表1に示すように、メタクリル酸メチル30g、スチレン52g、およびシクロヘキシルマレイミド18gを仕込み、N₂の吹き込みを開始した。攪拌をはじめることによって重合を開始させ、攪拌しながら100℃まで昇温した後、PGMEA13.33gおよびt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート（重合開始剤）1gからなる混合液を滴下ノズルより、4時間かけて連続的に滴下した。滴下速度は一定とした。

10

【0111】

滴下終了後に得られた重合反応液を、そのまま1時間、100℃で熟成した後、PGMEA25.10gおよびt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.3gからなる混合液を1時間かけて滴下した。その後、重合反応液を、さらにそのまま1時間、100℃で熟成した後、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート1.0gを一括投入した。次に、重合反応液を、そのまま3時間、100℃で熟成した後、溶剤の還流が認められるまで重合反応液を昇温して、1時間熟成し、重合を終了させ樹脂1を合成した。

20

【0112】

実施例4に係る接着剤組成物は、次のように得た。

【0113】

還流冷却器、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた容量300mlの4つ口フラスコに、溶剤としてPGMEA111.6g、ならびに、モノマー単量体として、表1に示すように、メタクリル酸メチル58g、スチレン20g、およびシクロヘキシルマレイミド18gを仕込み、N₂の吹き込みを開始した。攪拌をはじめることによって重合を開始させ、攪拌しながら100℃まで昇温した後、PGMEA13.3gとスチレン20gとからなる混合液、およびPGMEA13.3gとt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.6gとからなる混合液を、それぞれ別々の滴下ノズルより、4時間かけて連続的に滴下した。滴下速度は一定とした。滴下終了後に得られた重合反応液に対して実施例1に係る樹脂1と同様の処理を行い、樹脂4を合成した。

30

【0114】

実施例2、6および7に係る樹脂2、実施例3に係る樹脂3、ならびに比較例1に係る樹脂6は、実施例1に係る樹脂1と同様の方法で合成した。実施例5に係る樹脂5は、実施例4に係る樹脂4と同様の方法で合成した。

40

【0115】

このように、実施例1～3、6および7、ならびに比較例1は、予め全ての単量体組成物を混合した後、共重合反応を開始させた。一方、実施例4および5では、用いるスチレンのうち一部（実施例4）、または全部（実施例5）を、他の単量体組成物の成分を混合して重合を開始した後に、上記フラスコ内に混合した。

【0116】

また、実施例8～13および比較例2に係る樹脂7および8、ならびに実施例14に係る樹脂9は、実施例1に係る樹脂1と同様の方法で合成した。なお、実施例14では、合成の際に、単量体組成物に対し二官能モノマーとして、ジシクロペンタニルジアクリレートにさらに混合した。このように、実施例8～14および比較例2は、予め全ての単量体

50

組成物を混合した後、共重合反応を開始させた。

【 0 1 1 7 】

また、実施例 1 5 および比較例 3 に係る樹脂 1 0、実施例 1 6 および比較例 4 に係る樹脂 1 1、ならびに実施例 1 7、1 8 および比較例 5 に係る樹脂 1 2 は、重合前に、上記モノマー単量体として、フェニルマレイミドをさらに混合した他は、実施例 4 に係る樹脂 4 と同様の方法で合成した。このように、実施例 1 5 ~ 1 8 および比較例 3 ~ 5 では、用いるスチレンの全部を、他の単量体組成物の成分を混合して重合を開始した後に、上記フラスコ内に混合した。

【 0 1 1 8 】

実施例および比較例における単量体組成物の組成、ならびに、当該単量体組成物を重合することにより得られた樹脂の重量平均分子量を、表 1 ~ 3 に示す。

10

【 0 1 1 9 】

【 表 1 】

組成 (質量比)	実施例1 (樹脂1)	実施例2 (樹脂2)	実施例3 (樹脂3)	実施例4 (樹脂4)	実施例5 (樹脂5)	実施例6 (樹脂2)	実施例7 (樹脂2)	比較例1 (樹脂6)
メタクリル酸 メチル	30	40	80	58	58	40	40	30
スチレン (ラン ダム)	52	42	0	20	0	42	42	52
スチレン (合 成反応開始後 に混合)	0	0	0	20	40	0	0	0
シクロヘキシ ルマレイミド	18	18	20	18	18	18	18	18
熱重合禁止剤 IRGANOX1010	1	1	1	1	1	2	4	0
重量平均分子 量	82000	80000	80000	80000	80000	80000	80000	82000

20

熱重合禁止剤：IRGANOX 1 0 1 0 (チバスペシャリティケミカルズ社製)

30

【 0 1 2 0 】

【表 2】

組成 (質量比)	実施例8 (樹脂7)	実施例9 (樹脂7)	実施例10 (樹脂7)	実施例11 (樹脂7)	実施例12 (樹脂8)	実施例13 (樹脂8)	実施例14 (樹脂9)	比較例2 (樹脂7)
メタクリル酸 メチル	50	50	50	50	50	50	50	50
スチレン (ラ ンダム)	32	32	32	32	32	32	32	32
スチレン (合 成反応開始後 に混合)	0	0	0	0	0	0	0	0
シクロヘキシ ルマレイミド	18	18	18	18	18	18	18	18
ジシクロペン タニルジアク リレート	0	0	0	0	0	0	0.7	0
熱重合禁止剤 IRGANOX1010	1	3	5	10	1	5	5	0
重量平均分子 量	80000	80000	80000	80000	118000	118000	180000	80000

熱重合禁止剤：IRGANOX1010 (チバスペシャリティケミカルズ社製)

【0121】

【表 3】

組成 (質量比)	実施例15 (樹脂10)	比較例3 (樹脂10)	実施例16 (樹脂11)	比較例4 (樹脂11)	実施例17 (樹脂12)	実施例18 (樹脂12)	比較例5 (樹脂12)
メタクリル酸 メチル	50	50	30	30	50	50	50
スチレン (ラ ンダム)	0	0	0	0	0	0	0
スチレン (合 成反応開始後 に混合)	32	32	30	30	10	10	10
シクロヘキシ ルマレイミド	10	10	20	20	20	20	20
フェニルマレ イミド	8	8	20	20	20	20	20
熱重合禁止剤 IRGANOX1010	5	0	5	0	1	5	0
重量平均分子 量	86000	86000	86000	86000	81000	81000	81000

熱重合禁止剤：IRGANOX1010 (チバスペシャリティケミカルズ社製)

【0122】

上記樹脂1～12および熱重合禁止剤をそれぞれPGMEAに溶解して、ポリマーの濃度が40質量%の接着剤組成物となるように調製した。

【0123】

実施例1～18および比較例1～5に係る各接着剤組成物を6インチシリコンウェハー上に塗布した後、110、150、および200でそれぞれ3分間、合計9分間乾

燥して、上記シリコンウェハー上に、膜厚 15 μm の塗膜を形成した。

【0124】

以下に、このシリコンウェハー上に調製した各接着剤組成物を用いて、測定した結果について説明する。

【0125】

(耐熱性の評価、脱ガス量の測定)

それぞれの塗膜を 40 から 250 まで昇温して、塗膜からのガスの発生量(脱ガス量)を測定し、そのガス量により、各接着剤組成物の耐熱性を評価した。

【0126】

脱ガス量により、耐熱性の評価が可能な理由は以下の通りである。つまり、100 までに測定される脱ガス量は水蒸気またはその共沸ガスに由来するものである。そして、水蒸気またはその共沸ガスは、接着剤組成物が吸湿した水分に由来するものである。一方、100 以上で測定される脱ガス量は、接着剤組成物自体が熱により分解されて生じたガスに由来するものである。よって、100 以上、特に 200 近辺における脱ガス量により、接着剤組成物の耐熱性を評価することができる。

10

【0127】

脱ガス量の測定には、TDS法(Thermal Desorption Spectroscopy法、昇温脱離分析法)を用いた。TDS測定装置(放出ガス測定装置)は、EMD-WA1000(電子科学株式会社製)を使用した。

【0128】

TDS装置の測定条件は、Width:100、Center Mass Number:50、Gain:9、Scan Speed:4、Emult Volt:1.3kVで行った。

20

【0129】

耐熱性の評価は、200 において、TDS測定装置により求められる強度(Intensity)が100000未満であり、残渣が金属顕微鏡で観察されない場合は「○」、100000以上であるが、残渣が金属顕微鏡で観察されない場合は「」、100000以上であり、残渣が金属顕微鏡で観察される場合は「×」とした。

【0130】

また、脱ガス量の評価は、200 において、上記TDS測定装置により求められる強度(Intensity)が100000未満である場合は「○」、100000以上である場合は「×」とした。

30

【0131】

(柔軟性の評価)

まず初めに、シリコンウェハー上に塗布した後の、塗膜層のクラックの有無を目視により観察し、クラックがあったものを「×」、無しのを「○」とした。

【0132】

次いで、各シリコンウェハーについて、冷熱衝撃試験機TSE-11A(ESPEC社製)を用いて、ヒートサイクル試験を実施した後に、クラックの有無を観察し、クラックの有無により各接着剤組成物の柔軟性を評価した。ヒートサイクル試験は、各樹脂を-30 および+80 のそれぞれの温度で30分間保持する作業を1サイクルとして、これを5サイクル繰り返すことにより、行った。ヒートサイクル試験の後、上記塗膜層のクラックの有無を目視により観察し、クラックがあったものを「×」、無しのを「○」とした。

40

【0133】

(耐熱溶解性の評価、溶解速度の測定)

各シリコンウェハーを250、1時間加熱した後に、PGMEAに浸漬させた。浸漬後、上記塗膜層の溶解の有無を目視により観察し、溶解が起こっていたものを「○」、溶解が起こっていなかったものを「×」とした。

【0134】

50

また、溶解した塗膜の厚さと、溶解時間との関係から溶解速度 (nm/sec) を算出した。

【0135】

(接着強度の評価)

シリコンウェハー上に形成した接着剤組成物の塗膜層に、ガラス基板を200、1kgの加重で接着させた。そのガラス基板を引っ張り、ガラス基板がシリコンウェハーから剥がれたときの接着強度を縦型電動計測スタンドMX-500N(株式会社イマダ社製)を用いて算出した。250における接着強度が2kg/cm²以上である場合を「○」とし、2kg/cm²より小さい場合を「×」とした。

【0136】

実施例1~18および比較例1~5の接着剤組成物に対して、250における接着強度、脱ガス、耐熱性、柔軟性、耐熱溶解性および溶解速度を比較した。その結果を表4~6に示す。

【0137】

【表4】

評価結果	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
高温接着強度 (250℃)	○	○	○	○	○	○	○	○
脱ガス	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性(塗布後)	○	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性(ヒートサイクル試験後)	×	○	○	○	○	○	○	×
耐熱溶解性 (250℃、1時間)	○	○	○	○	○	○	○	×
溶解速度 (nm/sec)	80	75	60	80	80	76	74	0

【0138】

【表5】

評価結果	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 2
高温接着強度 (250℃)	○	○	○	○	○	○	○	○
脱ガス	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性(塗布後)	○	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性(ヒートサイクル試験後)	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱溶解性(250℃、1時間)	○	○	○	○	○	○	○	×
溶解速度 (nm/sec)	77	77	76	75	68	66	66	0

【0139】

【表 6】

評価結果	実施例 1 5	比較例 3	実施例 1 6	比較例 4	実施例 1 7	実施例 1 8	比較例 5
高温接着強度 (250℃)	○	○	○	○	○	○	○
脱ガス	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性 (塗布後)	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性 (ヒートサイ クル試験後)	○	○	×	×	○	○	○
耐熱溶解性(250 ℃、1時間)	○	×	○	×	○	○	×
溶解速度 (nm/sec)	65	0	40	0	20	20	0

10

【0140】

実施例7のウェハーについて、300℃、1時間加熱した後に、上記と同様に「耐熱溶解性の評価」を行った。その結果、溶解することが確認された(溶解速度83nm/sec)。

20

【0141】

表4～6に示すように、本発明に係る実施例においては、いずれも耐熱溶解性が良好で、250℃の高温加熱後においても塗膜層の溶解が起こることが明らかとなった。また、実施例7においては、300℃の高温過熱後においても塗布層の溶解が起こることが明らかになった。これに対して比較例1～5においては、高温加熱後においては塗膜層の溶解が起こらなかった。

【0142】

なお、ヒートサイクル試験後の柔軟性の測定は、より厳しい条件での柔軟性の測定であり、この条件でクラックの発生がみられたとしても、本発明の接着剤組成物が用いられ得る用途において問題はない。

30

【産業上の利用可能性】

【0143】

本発明に係る接着剤組成物および接着フィルムは、高い耐熱性を有し、加熱時による脱ガスの量が少なく、高温における接着強度、および高温プロセス後における溶解性に優れている。よって、高温プロセスを経る半導体ウェハーまたはチップの加工工程に、好適に用いることができる。

 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 9 J 5/00 (2006.01)	C 0 9 J	5/00	
C 0 9 J 7/00 (2006.01)	C 0 9 J	7/00	
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	H 0 1 L	21/304	6 2 2 J
H 0 1 L 21/301 (2006.01)	H 0 1 L	21/78	M

F ターム(参考) 4J004 AA06 AA10 AA17 BA02 DA01 DB03 EA05 FA04 FA05 FA08
 4J040 DB041 DF031 DK001 DM001 GA22 HB36 JA09 KA19 LA06 LA08
 MA02 MA04 MA10 NA19 PA20 PA23 PA30 PA42