



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103102819 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 15

(21) 申请号 201210448085. 0

(22) 申请日 2012. 11. 09

(30) 优先权数据

2011-245245 2011. 11. 09 JP

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 龟井胜利 生岛伸祐 土生刚志

浅井文辉

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C09J 7/02 (2006. 01)

H01L 21/683 (2006. 01)

H01L 21/304 (2006. 01)

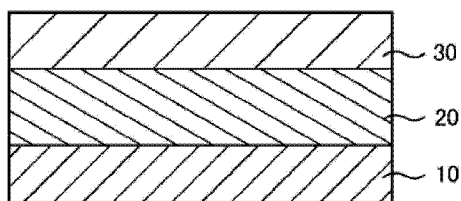
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

带隔离膜的粘合片

(57) 摘要

本发明提供带隔离膜的粘合片,其具有优异的处理性,在剥离隔离膜后也可以保持适当粘合力。本发明的带隔离膜的粘合片依次具备基材层和粘合剂层和隔离膜,是通过将形成该粘合剂层的材料与形成该基材层的材料共挤出、并至少使该共挤出的形成粘合剂层的材料以熔融状态与该隔离膜贴合得到的,该隔离膜包含剥离剂层,该剥离剂层中所包含的有机硅中的多官能性有机硅的含有比率为 10% 以上。



100

1. 一种带隔离膜的粘合片,其依次具备基材层、粘合剂层和隔离膜,是通过将形成该粘合剂层的材料与形成该基材层的材料共挤出、并至少使该共挤出的形成粘合剂层的材料以熔融状态与该隔离膜贴合而得到的,该隔离膜包含剥离剂层,该剥离剂层中所包含的有机硅中的多官能性有机硅的含有比率为 10% 以上。
2. 根据权利要求 1 所述的带隔离膜的粘合片,其中,所述隔离膜在 140℃ 热压后的剥离力为 4.0N/50mm 以下。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的带隔离膜的粘合片,其中,所述粘合剂层包含聚烯烃系树脂。
4. 根据权利要求 3 所述的带隔离膜的粘合片,其中,所述聚烯烃系树脂包含使用茂金属催化剂聚合而成的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物。
5. 根据权利要求 1~4 中的任一项所述的带隔离膜的粘合片,其用于半导体晶圆加工。

带隔离膜的粘合片

技术领域

[0001] 本发明涉及一种带隔离膜的粘合片。

背景技术

[0002] 半导体晶圆以大直径状态制造,在表面形成图案后磨削背面,由此,晶圆的厚度通常被磨薄至 $100\mu\text{m}\sim 600\mu\text{m}$ 左右,进而切割分离(dicing)为元件小片,进而转移至安装工序。

[0003] 在磨削半导体晶圆背面的工序(背面磨削工序)中,为了保护半导体晶圆的图案面而使用粘合片。以往,使用在基材上涂布粘合剂的粘合片作为这样的粘合片,例如提出了在包含聚乙烯系树脂的基材上设置有涂布了丙烯酸(酯)系粘合剂的粘合剂层的粘合片。(例如,专利文献1)。

[0004] 通常,粘合片上配置有隔离膜作为粘合剂层的保护材料,以带隔离膜的粘合片的形态保管直至使用时。对于带隔离膜的粘合片,由于可以抑制向粘合剂层与隔离膜之间混入异物,并且得到粘合剂层与隔离膜相接的面光滑的粘合片,因此研究了通过共挤出来形成基材层与粘合剂层、并至少使该共挤出的粘合剂层形成材料以熔融状态与隔离膜贴合的制造方法。但是,这样得到的带隔离膜的粘合片有时由于与粘合剂层熔接而使隔离膜变得难以剥离、处理性降低。另外,针对这种问题,如果使用轻剥离的隔离膜,虽然可以提高处理性,但有时粘合剂层的粘合力降低。像这样,对于至少使形成粘合剂层的材料以熔融状态与粘合片及隔离膜贴合得到的带隔离膜的粘合片,难以兼顾良好的处理性与适当的粘合力。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2007/116856号小册子

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本发明是为了解决上述以往问题而进行的,其目的在于提供一种具有优异的处理性,在剥离隔离膜后也可以保持适当粘合力的带隔离膜的粘合片。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明的带隔离膜的粘合片依次具备基材层和粘合剂层和隔离膜。本发明的带隔离膜的粘合片是将形成该粘合剂层的材料与形成该基材层的材料共挤出、并至少使该共挤出的形成粘合剂层的材料以熔融状态与该隔离膜贴合而得到的。该隔离膜包含剥离剂层,该剥离剂层中所包含的有机硅中的多官能性有机硅的含有比率为10%以上。

[0012] 优选的实施方式中,上述隔离膜在140℃的热压后的剥离力为4.0N/50mm以下。

[0013] 优选的实施方式中,上述粘合剂层包含聚烯烃系树脂。

[0014] 优选的实施方式中,上述聚烯烃系树脂包含使用茂金属催化剂聚合而成的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物。

[0015] 优选的实施方式中,本发明的带隔离膜的粘合片用于半导体晶圆加工。

[0016] 发明的效果

[0017] 根据本发明,可以提供在至少形成粘合剂层的材料熔融的状态下将粘合片与隔离膜贴合时,也具有优异的处理性,在剥离隔离膜后也保持了适当粘合力的带隔离膜的粘合片。这样的带隔离膜的粘合片特别适合作为用于半导体晶圆加工的粘合片。

附图说明

[0018] 图 1 是本发明优选的实施方式的带隔离膜的粘合片的截面示意图。

[0019] 图 2 是从实施例 1 的带隔离膜的粘合片剥离的隔离膜的 TEM 图像。

[0020] 图 3 是剥离隔离膜后的比较例 1 的带隔离膜的粘合片的隔离膜侧截面的 TEM 图像。

[0021] 图 4 是剥离隔离膜后的比较例 1 的带隔离膜的粘合片的粘合片侧截面的 TEM 图像。

[0022] 附图标记说明

[0023] 10 基材层

[0024] 20 粘合剂层

[0025] 30 隔离膜

[0026] 100 带隔离膜的粘合片

具体实施方式

[0027] A. 带隔离膜的粘合片的整体结构

[0028] 图 1 是本发明优选的实施方式的带隔离膜的粘合片的截面示意图。带隔离膜的粘合片 100 依次具备基材层 10、粘合剂层 20 及隔离膜 30。带隔离膜的粘合片 100 中,剥离隔离膜 30 后,基材层 10 和粘合剂层 20 可以作为粘合片使用。

[0029] 带隔离膜的粘合片 100 的厚度没有特别限制,能够设定为任意适当的厚度。剥离隔离膜后的粘合片的厚度优选为 $90\ \mu\text{m}\sim 285\ \mu\text{m}$,更优选为 $105\ \mu\text{m}\sim 225\ \mu\text{m}$,进一步优选为 $130\ \mu\text{m}\sim 210\ \mu\text{m}$ 。

[0030] 粘合剂层 20 的厚度优选为 $20\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$,更优选为 $30\ \mu\text{m}\sim 65\ \mu\text{m}$ 。

[0031] 基材层 10 的厚度优选为 $30\ \mu\text{m}\sim 185\ \mu\text{m}$,更优选为 $65\ \mu\text{m}\sim 175\ \mu\text{m}$ 。

[0032] 隔离膜 30 的厚度没有特别限制,能够设定为任意适当的厚度。隔离膜 30 的厚度例如可以设定为 $25\ \mu\text{m}\sim 250\ \mu\text{m}$ 。

[0033] 本发明的带隔离膜的粘合片可以在粘合片侧进一步具备任意适当的其它层。作为其它层,例如可列举出在基材层的粘合剂层的相反侧所具备的、能够赋予粘合片耐热性的表面层。

[0034] 本发明的带隔离膜的粘合片的粘接指数优选为 85 以上,更优选为 90 以上。若粘接指数处于这样的范围,则充分具有粘合片所要求的粘合力,例如在用于半导体晶圆的背面磨削工序时,能够充分固定磨削加工中的半导体晶圆。粘合剂层详细的构成成分在后面叙述。

[0035] 需要说明的是,本说明书中,粘接指数是指将使用以往所用的隔离膜 MRF38

(MITSUBISHI PLASTICS CO., LTD. 制造)的带隔离膜的粘合片熟化后的粘合力作为 100 时,各粘合片熟化后的粘合力。另外,带隔离膜的粘合片熟化后的粘合力是指将带隔离膜的粘合片在 50℃ 熟化 2 天后剥离隔离膜,以半导体镜面晶圆(硅制造)为试验板、通过基于 JIS Z 0237 (2000)的方法(贴合条件:2kg 辊往返一次,剥离速度:300mm/min,剥离角度 180°)测定的粘合力。

[0036] B. 隔离膜

[0037] 上述隔离膜具有剥离剂层,该剥离剂层中所包含的有机硅中的多官能性有机硅的含有比率为 10% 以上。通过使用这样的隔离膜,能够得到如下的粘合片:通过共挤出成形而形成粘合片的粘合剂层和基材层、在至少形成该粘合剂层的材料熔融的状态下将粘合片与隔离膜贴合时,隔离膜的剥离力也不增加,具有优异的处理性的粘合片。另外,由于至少使形成粘合剂层的材料以熔融状态与隔离膜贴合,可以使粘合剂层与隔离膜更加紧密贴合,能够抑制向粘合剂层与隔离膜之间混入杂物。

[0038] 上述隔离膜的剥离剂层可以使用任意适当的剥离剂,只要剥离剂层中所包含的有机硅中的多官能性有机硅的含有比率为 10% 以上即可。优选使用有机硅系剥离剂作为上述剥离剂。剥离剂所包含的有机硅包含 1 官能性有机硅(具有 3 个有机取代基的结构单元)、2 官能性有机硅(具有 2 个有机取代基的结构单元)、3 官能性有机硅(具有 1 个有机取代基的结构单元)及 4 官能性有机硅(不具有有机取代基的结构单元)。本说明书中的多官能性有机硅是指 3 官能性以上的有机硅。

[0039] 上述隔离膜的剥离剂层中所包含的有机硅中的多官能性有机硅的含有比率优选为 10%~60%,更优选为 15%~50%。若剥离剂层中所包含的有机硅中的多官能性有机硅的含有比率处于上述范围内,则即使在至少形成粘合剂层的材料熔融的状态下将粘合片与隔离膜贴合,也可得到具有优异的处理性、在剥离隔离膜后也保持了适当粘合力的带隔离膜的粘合片。隔离膜的剥离剂层中所包含的有机硅中的多官能性有机硅的含有比率可以使用 ESCA (X 射线光电子能谱分析装置)分析隔离膜的剥离剂层而求得。

[0040] 剥离剂层中的有机硅中的多官能性有机硅的含有比率为 10% 以上时,认为多官能性有机硅阻碍 2 官能性有机硅与形成粘合剂层的材料(树脂)的结合,作为易剥离层发挥作用。因此,认为本发明中可抑制隔离膜的剥离力的增加。本发明的带隔离膜的粘合片中,多官能性有机硅虽然转印到粘合剂层上,但由于所转印的有机硅的量为微量,因此认为可抑制粘合剂层的粘合力的降低。需要说明的是,可以认为本发明的效果受有机硅各结构单元的官能性的影响大,因有机硅具有特定的取代基而获得的效果小。

[0041] 上述剥离剂层中的有机硅中的多官能性有机硅的含有比率可以通过任意适当的方法进行调整,例如能够通过使用有机硅中的多官能性有机硅的含有比率处于上述范围内的剥离剂、或向任意的剥离剂中添加包含多官能性有机硅的剥离调整剂的方式来调整。

[0042] 上述剥离剂层还可以包含除上述剥离调整剂之外的任意的其他添加剂,例如可列举出抗氧化剂、紫外线吸收剂、粘度调整剂等。

[0043] 作为隔离膜的基材可以使用任意适当的基材,例如可列举出塑料薄膜(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯、聚丙烯)、无纺布或纸等。

[0044] 上述隔离膜的基材优选为实施了底漆处理的基材。通过使用实施了底漆处理的基材,可以得到处理性更优异的粘合片。上述底漆处理可以通过任意适当的手段进行。具体

而言,作为经过底漆处理的基材,可以使用经过硅烷偶联剂处理的基材。

[0045] 作为隔离膜可以使用市售品,具体而言可以适宜使用 HIGASHIYAMA FILM CO.,LTD. 制造的 clean sepaHY 系列(更具体而言为 HY-S 30、HY-S 15、HY-T S 11、HY-TS 15)等。

[0046] 上述隔离膜在 140℃热压后的剥离力优选为 4.0N/50mm 以下,更优选为 3.0N/50mm 以下,进一步优选为 2.0N/50mm 以下。只要隔离膜在 140℃热压后的剥离力处于上述范围内,就可以得到具有优异的剥离力、剥离隔离膜后也可以保持适当粘合力的粘合片。需要说明的是,本说明书中的在 140℃热压后的剥离力是指将带隔离膜的粘合片在 140℃热压后,放置至室温进行测定而得到的隔离膜的剥离力(剥离速度:300mm/分钟、剥离角度:180°)。关于 140℃下的热压条件如下所述。

[0047] 140℃下的热压条件

[0048] 将形成粘合片的基材的材料与形成粘合剂层的材料共挤出,至少使形成粘合剂层的材料以熔融状态与制造用隔离膜(MITSUBISHI PLASTICS CO.,LTD. 制造,MRN38,厚度为 38 μm)贴合,制成带隔离膜的粘合片。从所得到的粘合片上剥离制造用隔离膜,将该粘合片的粘合剂层与试验用隔离膜贴合,制作试验用粘合片。

[0049] 将得到的试验用粘合片以不锈钢板(SUS板)/树脂片/缓冲材料/树脂片/试验用粘合片/树脂片/缓冲材料/树脂片/不锈钢板的顺序层叠后,用压制板夹住,使用压制机(东洋精机公司制造,MINI TEST PRE S S-10,板面面积:250mm×250mm),在压制板面温度为 140℃、压制压力为 5MPa 下保持 1 分钟。

[0050] 需要说明的是,使用 MITSUBISHI PLASTICS CO.,LTD. 制造的 MRN38 作为树脂片(隔离膜),使用橡胶板(厚度:1mm、130mm×160mm)作为缓冲材料。

[0051] C. 粘合剂层

[0052] 上述粘合剂层可以由任意适当的粘合剂构成,例如可列举出包含聚烯烃系树脂、丙烯酸(酯)系树脂、苯乙烯系树脂等热塑性树脂的粘合剂等。该粘合剂层优选包含聚烯烃系树脂,具体而言,可列举出低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、低结晶聚丙烯、无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物、离聚物树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯-马来酸酐共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物等乙烯共聚物、聚烯烃改性聚合物等。该粘合剂层更优选包含无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物。通过将这样的粘合剂层与上述隔离膜组合成为粘合片,可以得到具有优异的处理性,剥离隔离膜后也保持了适当粘合力的带隔离膜的粘合片。进而,若为这样的粘合剂层,则能够通过于基材层的共挤出成形而制造粘合片,工序数少且不使用有机溶剂即可得到粘合片。需要说明的是,本说明书中,“无定形”是指不具有像结晶体那样的明确的熔点的性质。

[0053] 上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物可以优选通过使用茂金属催化剂,由丙烯和 1-丁烯聚合而得到。更详细而言,无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物例如可以如下得到:使用茂金属催化剂进行使丙烯和 1-丁烯聚合的聚合工序,该聚合工序后,进行催化剂去除工序、异物去除工序等后处理工序。无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物经过这样的工序后,可以以粉末状、颗粒状等形状得到。作为茂金属催化剂,例如可以列举出包含茂金属化合物和铝氧烷的茂金属均匀混合催化剂,在微粒状载体上负载有茂金属化合物的茂金属负载型催化剂等。

[0054] 如上所述的使用茂金属催化剂聚合而成的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物显示出狭窄的分子量分布。上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的分子量分布(M_w/M_n)优选为 3 以下,更优选为 2 以下,进一步优选为 1.1~2,特别优选为 1.2~1.9。分子量分布狭窄的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的低分子量成分少,因此若使用这样的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物,可以得到能够防止因低分子量成分渗出而对被粘物造成污染的带隔离膜的粘合片。

[0055] 上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物中,丙烯来源的结构单元的含有比率优选为 80mol%~99mol%,更优选为 85mol%~99mol%,进一步优选为 90mol%~99mol%。

[0056] 上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物中,1-丁烯来源的结构单元的含有比率优选为 1mol%~15mol%,更优选为 1mol%~10mol%。若处于这样的范围内,则可以得到韧性与柔软性的平衡优异的带隔离膜的粘合片。

[0057] 上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物可以为嵌段共聚物,也可以为无规共聚物。

[0058] 上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的重均分子量(M_w)优选为 200000 以上,更优选为 200000~500000,进一步优选为 200000~300000。无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的重均分子量(M_w)若处于这样的范围内,可以得到与通常的苯乙烯系热塑性树脂、丙烯酸(酯)系热塑性树脂(M_w 为 100000 以下)相比低分子量成分少、能够防止被粘物的污染的粘合片。另外,共挤出成形时,可以形成无加工不良的粘合剂层,并且,可以得到适当的粘合力。

[0059] 上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物在 230℃、2.16kgf 时的熔体流动速率优选为 1g/10min~50g/10min,更优选为 5g/10min~30g/10min,进一步优选为 5g/10min~20g/10min。无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的熔体流动速率若处于这样的范围内,则可以通过共挤出成形形成无加工不良且厚度均匀的粘合剂层。熔体流动速率可以根据基于 JIS K7210 的方法测定。

[0060] 在不损害本发明的效果的范围内,上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物还可以进一步包含其他单体来源的结构单元。作为其他单体,例如可以列举出乙烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯等 α -烯烃等。

[0061] 优选的是,上述粘合剂层实质不包含 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 $S O_4^{2-}$ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 。这是因为可以防止该离子污染被粘物。具备这样的粘合剂层的粘合片在用于例如半导体晶圆加工用时,不会产生电路的断线或短路等。不包含上述离子的粘合剂层例如可以通过将包含在该粘合剂层中的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物如上所述地使用茂金属催化剂进行溶液聚合而得到。该使用茂金属催化剂的溶液聚合中,无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物可以使用与聚合溶剂不同的不良溶剂重复进行析出分离(再沉淀法)而纯化,因此可以得到不含上述离子的粘合剂层。需要说明的是,本说明书中“实质不包含 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 $S O_4^{2-}$ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ ”是指在标准的离子色谱分析(例如,使用 Dionex 公司制造,商品名为“DX-320”、“DX-500”的离子色谱分析)中低于检测限。具体而言,是指相对于 1g 粘合剂层, F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 $S O_4^{2-}$ 及 K^+ 分别为 0.49 μg 以下, Li^+ 及 Na^+ 分别为 0.20 μg 以下, Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 分别为 0.97 μg 以下, NH_4^+ 为 0.5 μg 以下的情况。

[0062] 上述粘合剂层的储能模量(G')优选为 $0.5 \times 10^6 Pa \sim 1.0 \times 10^8 Pa$,更优选为 $0.8 \times 10^6 Pa \sim 3.0 \times 10^7 Pa$ 。上述粘合剂层的储能模量(G')若处于这样的范围内,则可以得到具有优异的处理性、在剥离隔离膜后也保持了适当粘合力的带隔离膜的粘合片。另外,储能模量(G')若处于这样的范围内,则可以得到对表面具有凹凸的被粘物能够兼具充分的粘合

力及适度的剥离性的粘合片。另外,具备这样的储能模量(G')的上述粘合剂层的粘合片在用于半导体晶圆加工用时,能够有助于晶圆的背面磨削时达成优异的磨削精度。需要说明的是,本发明中的储能模量(G')可以通过动态粘弹性光谱测定而测定。

[0063] 为了提供具有优异的处理性、在剥离隔离膜后也保持了适当粘合力的带隔离膜的粘合片,上述粘合剂层还可以进一步包含结晶性聚丙烯系树脂。结晶性聚丙烯系树脂的含有比率可以按照期望的粘合力及上述储能模量设定为任意适当的比率。结晶性聚丙烯系树脂的含有比率优选的是,相对于上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物 and 该结晶性聚丙烯系树脂的总重量,优选为 0 重量%~50 重量%,更优选为 0 重量%~40 重量%,进一步优选为 0 重量%~30 重量%。

[0064] 上述结晶性聚丙烯系树脂可以是聚丙烯均聚物,也可以是由丙烯和能够与丙烯共聚的单体得到的共聚物。作为能够与丙烯共聚的单体,例如可以列举出乙烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯等 α -烯烃等。

[0065] 上述结晶性聚丙烯系树脂优选的是,与上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物相同,能够通过使用茂金属催化剂聚合而得到。若使用这样得到的结晶性聚丙烯系树脂,则可以防止因低分子量成分的渗出而对被粘物造成污染。

[0066] 上述结晶性聚丙烯系树脂的结晶度优选为 10% 以上,更优选为 20% 以上。结晶度可以代表性地利用差示扫描量热分析(DSC)或 X 射线衍射求得。

[0067] 在不损害本发明的效果的范围内,上述粘合剂层可以进一步包含其他成分。作为该其他成分,例如可以列举出抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、耐热稳定剂、抗静电剂等。其他成分的种类及使用量可以根据目的适当地选择。

[0068] D. 基材层

[0069] 上述基材层可以使用任意适当的材料构成,例如可以列举出聚酯(聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸丁二酯等)、聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等)、聚乙烯醇、聚偏氯乙烯、聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚酰亚胺、纤维素类、氟系树脂、聚醚、聚苯乙烯系树脂(聚苯乙烯等)、聚碳酸酯、聚醚砜等。上述基材层优选包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0070] 上述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的重均分子量(M_w)优选为 10000~200000,更优选为 30000~190000。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的重均分子量(M_w)若处于这样的范围内,则在共挤出成形时可以形成无加工不良的基材层。

[0071] 上述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物在 190℃、2.16kgf 时的熔体流动速率优选为 2g/10min~20g/10min,更优选为 5g/10min~15g/10min,进一步优选为 7g/10min~12g/10min。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的熔体流动速率若处于这样的范围内,则共挤出成形时,可以形成无加工不良的基材层。

[0072] 在不损害本发明的效果的范围内,上述基材层可以进一步包含其他成分。作为该其他成分,例如可以使用与上述 C 项所示的粘合剂层能够包含的其他成分相同的成分。

[0073] E. 其它层

[0074] 作为本发明的带隔离膜的粘合片中包含的其它层,例如可列举出能够赋予粘合片耐热性的表面层。通过具有该表面层,可以适宜地作为可供于加热工序的半导体晶圆加工

用粘合片而使用。该表面层可以使用任意适当的具有耐热性的树脂,优选包含聚丙烯系树脂。上述聚丙烯系树脂优选通过使用茂金属催化剂的聚合而得到。更详细而言,聚丙烯系树脂例如可以如下得到:使用茂金属催化剂进行使包含丙烯的单体组合物聚合的聚合工序,该聚合工序后,进行催化剂去除工序、异物去除工序等后处理工序。聚丙烯系树脂经过这样的工序后,以例如粉末状、颗粒状等形状得到。作为茂金属催化剂例如可列举出上述C项中例示的物质。

[0075] 如上所述使用茂金属催化剂聚合得到的聚丙烯系树脂显示出狭窄的分子量分布。具体而言,上述聚丙烯系树脂的分子量分布(M_w/M_n)优选为3以下,更优选为 $1.1 \sim 3$,进一步优选为 $1.2 \sim 2.9$ 。分子量分布狭窄的聚丙烯系树脂的低分子量成分少,因此若使用这样的聚丙烯系树脂,则可以防止低分子量成分的渗出,得到清洁性优异的粘合片。这样的粘合片例如适合用于半导体晶圆加工用。

[0076] 上述聚丙烯系树脂的重均分子量(M_w)优选为50000以上,更优选为50000~500000,进一步优选为50000~400000。聚丙烯系树脂的重均分子量(M_w)若处于这样的范围内,则可以防止低分子量成分的渗出,得到清洁性优异的粘合片。这样的粘合片例如适合作为用于半导体晶圆加工用的粘合片。

[0077] 在不损害本发明的效果的范围内,上述聚丙烯系树脂还可以进一步包含其他单体来源的结构单元。作为其他单体,例如可列举出乙烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯等 α -烯烃等。包含其他单体来源的结构单元时,可以为嵌段共聚物,也可以为无规共聚物。

[0078] 上述聚丙烯系树脂可以使用市售品。作为市售的聚丙烯系树脂的具体例,可以列举出Japan Polypropylene Co., Ltd. 制造的商品名为“WINTEC”、“WELNEX”系列等。

[0079] 在不损害本发明的范围内,上述表面层还可以进一步包含其他成分。作为该其他成分,可列举出与上述C项中例示的其他成分相同的成分。其他成分的种类及使用量可以根据目的进行适当的选择。

[0080] F. 带隔离膜的粘合片的制作方法

[0081] 本发明的带隔离膜的粘合片的制作方法包含以下工序:将形成上述粘合剂层的材料与形成上述基材层的材料共挤出的工序,以及在至少该共挤出的形成粘合剂层的材料熔融的状态下将粘合片与上述隔离膜贴合的工序。通过共挤出成形可以以较少的工序数、且不使用有机溶剂地制作层间粘接性良好的粘合片。进而,通过在至少共挤出的形成粘合剂层的材料熔融的状态下将粘合片与上述隔离膜贴合,可以抑制向粘合剂层中混入异物,并且使粘合剂层与隔离膜的相接的面光滑。

[0082] 上述共挤出成形中,形成上述粘合剂层和上述基材层的材料能够使用以任意适当的方法将上述各层的成分混合而得到的材料。

[0083] 作为上述共挤出成形的具体方法,例如可以列举出如下方法:在至少2台连接了模具的挤出机中,分别向1台供给形成粘合剂层的材料,向另1台供给形成基材层的材料,熔融后挤出,至少使形成粘合剂层的材料以熔融状态与隔离膜接触,利用接触辊成形法取出,成形为层叠体的方法。粘合片进一步具有能够赋予耐热性的表面层的情况下,通过进一步追加挤出机,向该挤出机供给形成表面层的材料,能够成形为层叠体。挤出时各形成材料合流的部分越接近模具出口(模具唇口)越优选。这是因为模具内不易产生各形成材料的合

流不良。因此,作为上述模具,优选使用多歧管形式的模具。需要说明的是,产生合流不良的情况下,出现合流不均匀等外观不良,具体而言挤出的粘合剂层与基材层之间产生波状的外观不均匀,是不优选的。另外,合流不良是由于例如不同种形成材料在模具内的流动性(熔融粘度)之差大、以及各层的形成材料的剪切速度之差大而产生的,因此若使用多歧管形式的模具,比起其他形式(例如夹钳式送料机构(feed block)形式),对于有流动性差的不同种形成材料,可以扩大材料选择的范围。用于各形成材料的熔融的挤出机的螺杆类型可以为单轴或双轴。挤出机也可以为3台以上。另外,使用3台以上的挤出机制作双层结构(基材层+粘合剂层)的粘合片的情况下,向相邻的2台以上的挤出机供给同一种形成材料即可,例如,使用3台挤出机时,可以向相邻2台挤压机供给同一种形成材料。

[0084] 可以通过任意适当手段使共挤出的形成基材层的材料和形成粘合剂层的材料与隔离膜接触,由此进行贴合。作为该接触手段,例如可列举出接触辊等。

[0085] 上述共挤出成形中的成形温度优选为 $160^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$,更优选为 $170^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。若处于这样的范围内,则可以使挤出后的粘合剂层形成材料为熔融状态,可以抑制向得到的粘合片的粘合剂层中混入异物,并且使粘合剂层与隔离膜的接触面平滑。另外,若处于这样的范围内,则成形稳定性优异。

[0086] 形成上述粘合剂层的材料与形成上述基材层的材料在温度 180°C 、剪切速度 100sec^{-1} 时的剪切粘度之差(形成粘合剂层的材料-形成基材层的材料)优选为 $-150\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 600\text{Pa}\cdot\text{s}$,更优选为 $-100\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 550\text{Pa}\cdot\text{s}$,进一步优选为 $-50\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。若处于这样的范围内,则上述形成粘合剂层的材料和形成基材层的材料在模具内的流动性相近,可以防止合流不良的发生。需要说明的是,剪切粘度可以使用双毛细管(twin capillary)型的伸长粘度计测定。

[0087] 实施例

[0088] 以下,通过实施例具体说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限制。需要说明的是,实施例等中的试验及评价方法如以下所述。另外,份是指重量份。

[0089] 实施例 1

[0090] 作为形成能够赋予耐热性的表面层的材料,使用通过茂金属催化剂聚合而成的聚丙烯系树脂(Japan Polypropylene Co., Ltd. 制造,商品名为“WELNEX:RFGV4A”;熔点为 130°C ,软化点为 120°C , $M_w/M_n=2.9$)。

[0091] 作为形成基材层的材料,使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(DUPONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD. 制造,商品名“EVAFLEX P-1007”)。

[0092] 作为形成粘合剂层的材料,使用通过茂金属催化剂聚合而成的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物(住友化学公司制造,商品名为“Tafthren H5002”;丙烯来源的结构单元 $90\text{mol}\%$ /1-丁烯来源的结构单元 $10\text{mol}\%$, $M_w=230000$, $M_w/M_n=1.8$)。

[0093] 将100份上述形成表面层的材料,100份上述形成基材层的材料以及100份上述形成粘合剂层的材料投入各自的挤出机,进行T型模具熔融共挤出(模具温度: 180°C)。使用接触辊将从模具中共挤出的表面层/基材层/粘合剂层的层叠体的粘合剂层与隔离膜1(HIGASHIYAMA FILM CO., LTD., HY-S 30,厚度 $38\mu\text{m}$)贴合,得到表面层(厚度 $30\mu\text{m}$)/基材层(厚度 $130\mu\text{m}$)/粘合剂层(厚度 $45\mu\text{m}$)/隔离膜的带隔离膜的粘合片。需要说明的是,表面层、基材层及粘合剂层的厚度通过T型模具出口的形状进行控制。

[0094] 实施例 2

[0095] 使用隔离膜 2 (HIGASHIYAMA FILM CO., LTD., HY-TS 11, 厚度 75 μm) 代替隔离膜 1, 除此之外, 与实施例 1 同样操作得到带有隔离膜的粘合片。

[0096] 实施例 3

[0097] 使用隔离膜 3 (HIGASHIYAMA FILM CO., LTD., HY-TS 15, 厚度 75 μm) 代替隔离膜 1, 除此之外, 与实施例 1 同样操作得到带隔离膜的粘合片。

[0098] 比较例 1

[0099] 使用隔离膜 C 1 (MITSUBISHI PLASTICS CO., LTD., MRF38, 厚度 38 μm) 代替隔离膜 1, 除此之外, 与实施例 1 同样操作得到带隔离膜的粘合片。

[0100] 比较例 2

[0101] 使用隔离膜 C2 (MITSUBISHI PLASTICS CO., LTD., MRE38, 厚度 38 μm) 代替隔离膜 1, 除此之外, 与实施例 1 同样操作得到带隔离膜的粘合片。

[0102] 比较例 3

[0103] 使用隔离膜 C3 (MITSUBISHI PLASTICS CO., LTD., MRN38, 厚度 38 μm) 代替隔离膜 1, 除此之外, 与实施例 1 同样操作得到带隔离膜的粘合片。

[0104] 隔离膜的评价

[0105] 测定实施例 1~3 和比较例 1 中所用的隔离膜 1~3 和 C 1 的剥离剂层中的有机硅的含量。另外, 实施例 1~3 和比较例 1~3 的带隔离膜的粘合片的 140℃热压后的剥离力以如下的方法评价。

[0106] (1) 剥离剂层的有机硅含量

[0107] 使用 ESCA (X 射线光电子能谱分析装置) 分析各隔离膜的剥离剂层, 测定剥离剂层中的有机硅含量、2 官能性有机硅及多官能性有机硅 (3 官能性以上的有机硅) 占剥离剂层中的有机硅的含有比率。根据测定的有机硅含量和多官能性有机硅的含有比率算出剥离剂层中的多官能性有机硅的含量。剥离剂层中的有机硅含量、多官能性有机硅含量、2 官能性有机硅以及多官能性有机硅的含有比率示于表 1。

[0108] (2) 140℃热压后的剥离试验

[0109] 从比较例 1 中得到的粘合片上剥离隔离膜 C 1 并将该粘合片的粘合剂层与隔离膜 1~3 或隔离膜 C1~C 3 贴合, 制作用于 140℃热压后的剥离力试验的粘合片。

[0110] 将得到的试验用粘合片以不锈钢板 (SUS 板) / 树脂片 / 缓冲材料 / 树脂片 / 评价用粘合片 / 树脂片 / 缓冲材料 / 树脂片 / 不锈钢板的顺序层叠后, 用压制板夹住, 使用压制机 (东洋精机公司制造, MINI TEST PRESS-10, 板面面积 : 250mm×250mm) 进行压制。作为树脂片 (隔离膜) 使用 MITSUBISHI PLASTICSCO., LTD. 制造的 MRN38, 使用橡胶板 (厚度 : 1mm, 130mm×160mm) 作为缓冲材料。将试验用粘合片在压制板面温度 140℃、压制压力 5MPa 下保持 1 分钟。接着, 将粘合片放置至室温, 测定粘合片的隔离膜的剥离力 (剥离速度 : 300mm/分钟, 剥离角度 : 180°)。测定的剥离力示于表 1。

[0111] 评价

[0112] 将实施例及比较例所得的粘合片提供于以下的评价。结果示于表 1。

[0113] (1) 隔离膜的剥离力

[0114] 测定所得的粘合片的隔离膜的剥离力 (剥离速度 : 300mm/min, 剥离角度 : 180°)。

若剥离力为 2.0N/50mm 以下,则具有优异的处理性。

[0115] (2) Si 晶圆粘合力

[0116] 将所得的粘合片在 50℃ 熟化 2 天后,剥离粘合在粘合剂层上的隔离膜,通过基于 JIS Z 0237 (2000) 的方法(贴合条件:2kg 辊往复一次,剥离速度:300mm/min,剥离角度 180°)测定该粘合剂层对 4 英寸的半导体晶圆的镜面(硅制造)的粘合力。

[0117] (3) 粘接指数

[0118] 将比较例 1 的 Si 晶圆粘合力设为 100,求出实施例 1~3 和比较例 1~3 的粘合片的粘接指数。若粘接指数为 85 以上,则具有也能够作为例如半导体晶圆的背面磨削工序用的粘合片应用的充分的粘合力。

[0119] 表 1

[0120]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3
	HY-S30	HY-TS11	HY-TS15	MRF38	MRE38	MRN38
底漆层	无	有	有	无	无	无
有机硅含量 (原子%)	23.7	22.1	19.2	23.7	—	—
2 官能性有机硅	64	85	66	94	—	—
多官能性有机硅	36	15	34	6	—	—
多官能性有机硅含量 (原子%)	8.532	3.315	6.528	1.422	—	—
140℃ 热压剥离力 (N/50mm)	1.52	1.50	1.27	4.54	0.06	1.11
隔离膜剥离力 (N/50mm)	1.56	1.15	0.63	4.35	0.08	0.16
Si 晶圆粘合力 (N/20mm)	2.58	2.41	2.19	2.37	0.78	0.97
粘接指数	109	102	92	100	33	41

[0121] 实施例 1~3 的粘合片即使在粘合剂层形成材料以熔融状态与隔离膜贴合而得到之后,隔离膜也具有优异的处理性。另外,实施例 1~3 的粘合片的剥离隔离膜后的粘合剂层可以保持优异的粘合力。

[0122] 从实施例 1 的粘合片上剥离的隔离膜的 TEM 图像示于图 2。实施例 1 的粘合片中,没有确认到粘合剂层与隔离膜的剥离剂层凝结而成的层。另外,从带隔离膜的粘合片上剥离隔离膜后,观察隔离膜及粘合片各自的接触面时,没有确认到粘合剂层的破坏。

[0123] 另一方面,比较例 1 的粘合片的隔离膜的剥离力低,处理性差。隔离膜剥离后的比较例 1 的带隔离膜的粘合片的隔离膜侧的 TEM 图像示于图 3,粘合剂层侧的 TEM 图像示于图 4。如图 3 所示,在比较例 1 的粘合片的隔离膜侧,确认到粘合剂层与剥离剂层的有机硅凝结而成的层。在比较例 1 的带隔离膜的粘合片上确认到,以上述粘合剂层与剥离剂层的有机硅凝结而成的层作为界面,粘合剂层发生内聚失效的形式,隔离膜与粘合片剥离。认为在比较例 1 的粘合片中,粘合剂层与剥离剂层的 Si 发生凝结,因此处理性下降。另一方面,如图 4 所示,在比较例 1 的粘合片的粘合剂层侧没有残留粘合剂层与有机硅凝结而成的层,只

能确认粘合剂层。因此,认为比较例 1 的粘合片保持了粘合力。

[0124] 使用轻剥离性的隔离膜的比较例 2 及 3 具有优异的处理性。虽然具有能够作为粘合片应用的粘合力,但粘合力下降。

[0125] 产业上的可利用性

[0126] 本发明的带隔离膜的粘合片例如可以适宜地用于半导体装置制造时工件(半导体晶圆等)的保护。

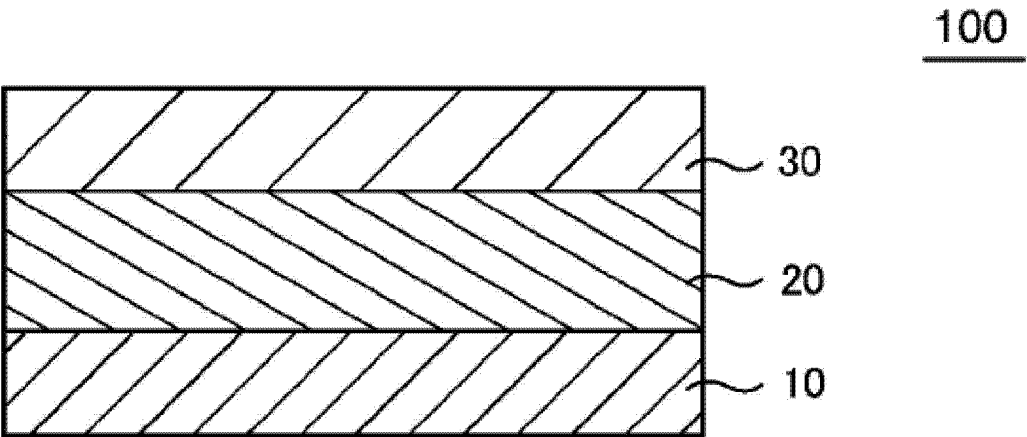


图 1

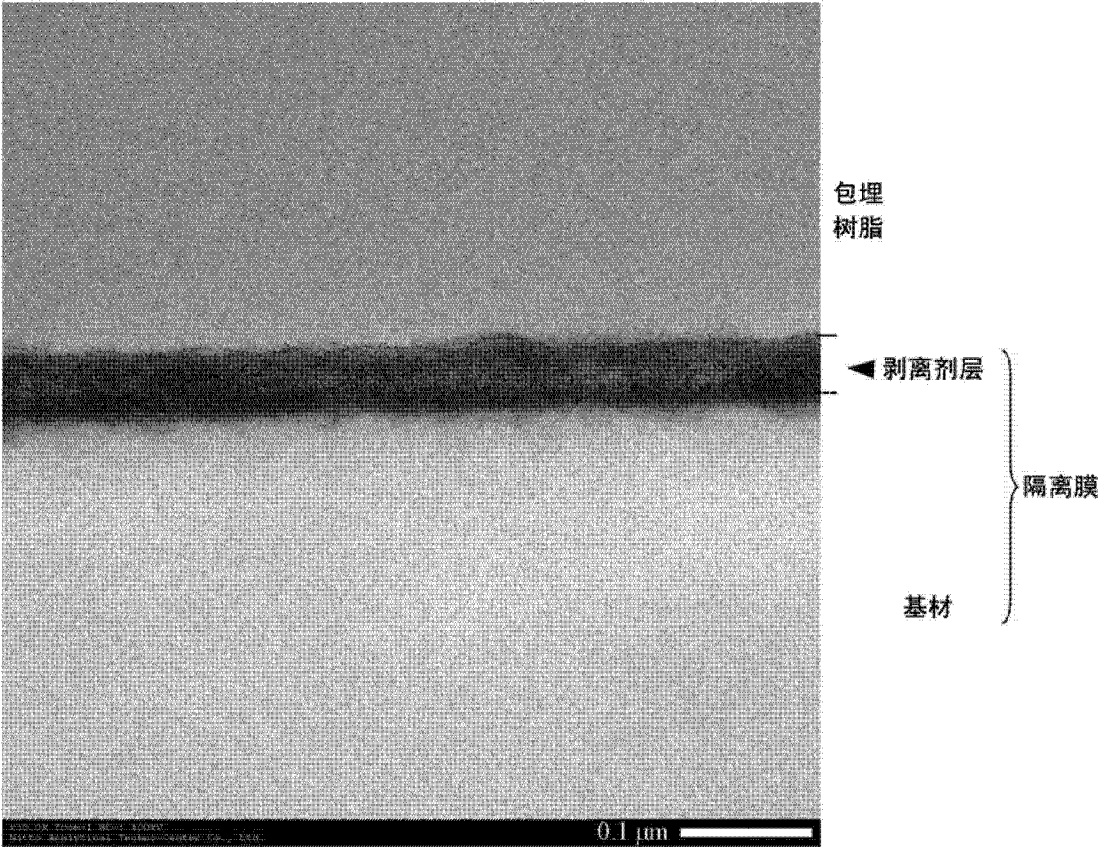


图 2

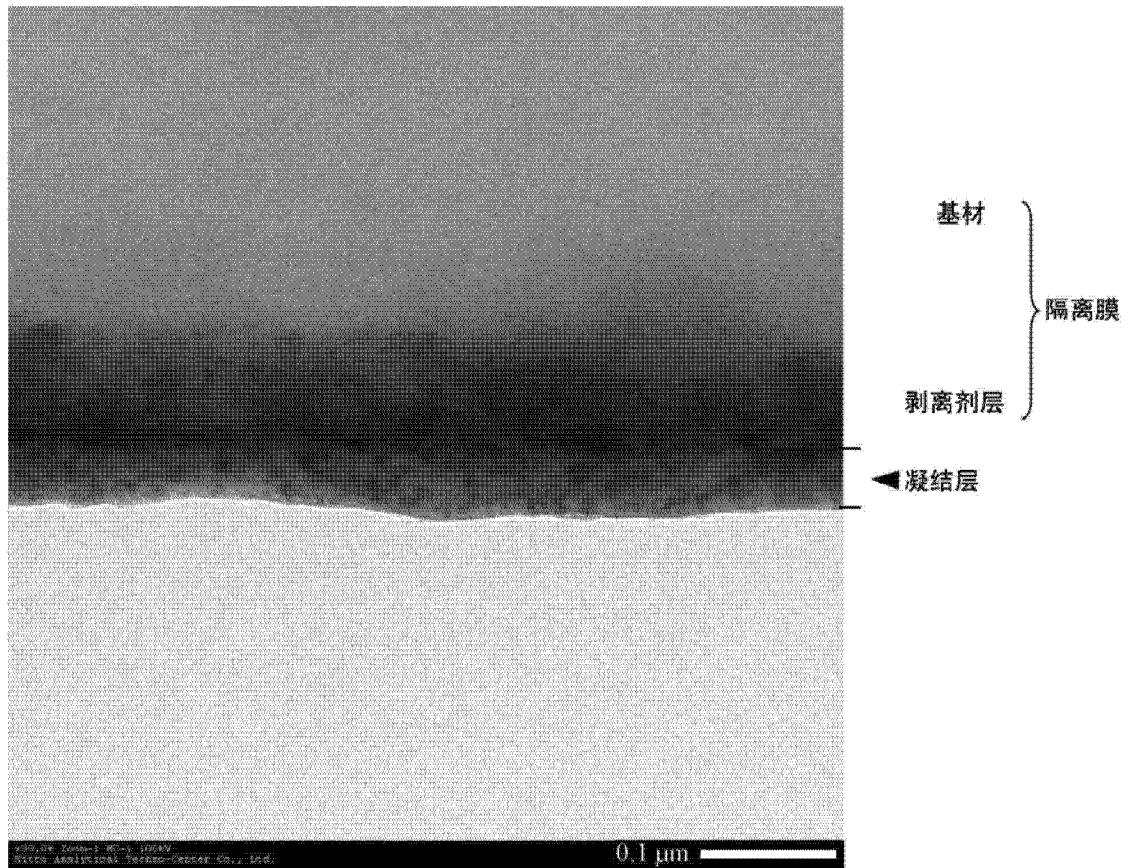


图 3

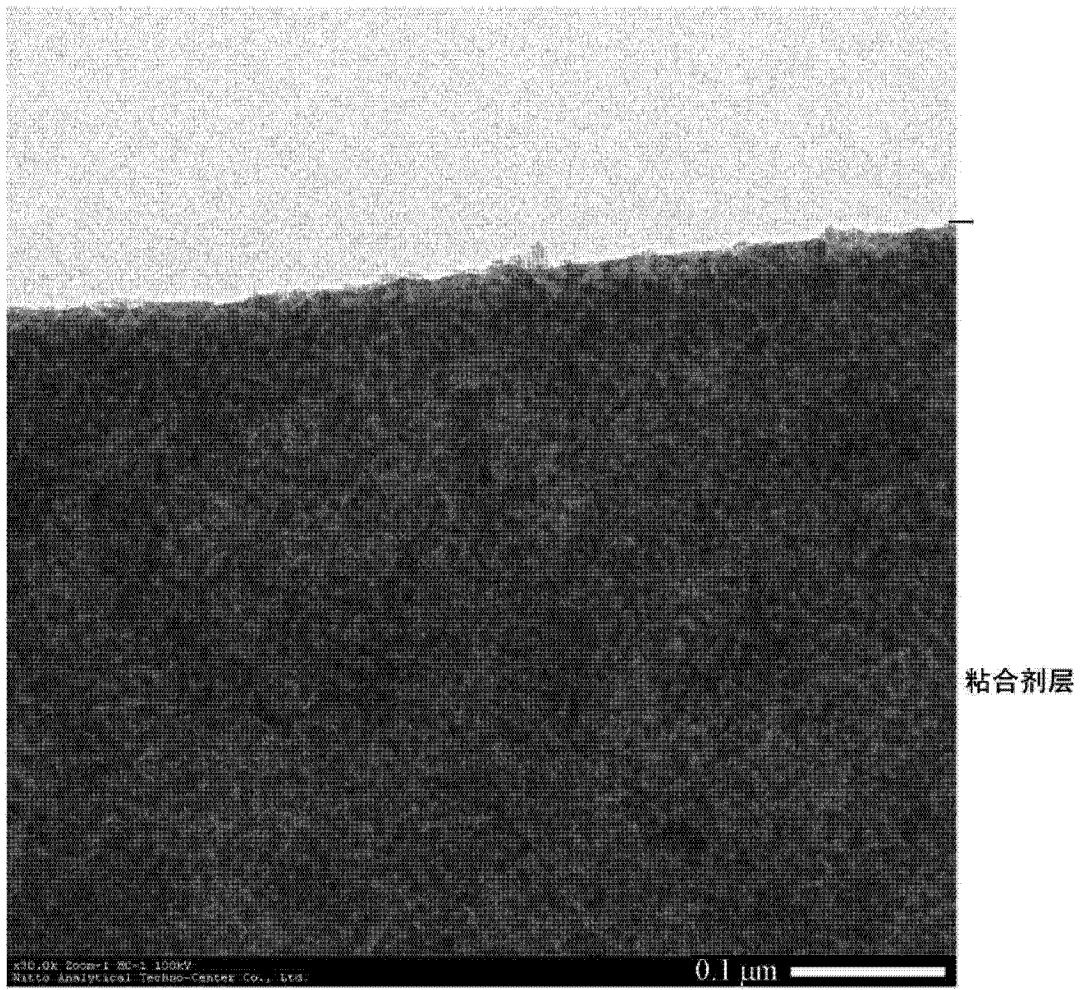


图 4