(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2010-132916
(P2010-132916A)
(43)公開日　平成22年6月17日(2010.6.17)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09J 151/06	(2006.01)	C09J 151/06		4J004
C09J 201/02	(2006.01)	C09J 201/02		4J040
C09J 7/02	(2006.01)	C09J 7/02	Z	
C09J 4/00	(2006.01)	C09J 4/00		
H01L 21/304	(2006.01)	H01L 21/304	622J	

審査請求 有　請求項の数 3　OL　（全 14 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-17664(P2010-17664)
(22)出願日　平成22年1月29日(2010.1.29)
(62)分割の表示　特願平11-167553の分割
原出願日　平成11年6月14日(1999.6.14)

(71)出願人　000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号
(74)代理人　100101362
弁理士　後藤　幸久
(72)発明者　橋本　浩一
大阪府茨木市下穂積一丁目１番２号　日東電工株式会社内
(72)発明者　福岡　孝博
大阪府茨木市下穂積一丁目１番２号　日東電工株式会社内
(72)発明者　赤沢　光治
大阪府茨木市下穂積一丁目１番２号　日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】再剥離型粘着剤及び再剥離型粘着シート

(57)【要約】　（修正有）
【課題】放射線照射による硬化反応により粘着力が十分に低下するとともに、前記硬化反応により生じる収縮力による被貼着物の反りを低いレベルに抑制できる再剥離型粘着剤を提供する。
【解決手段】ヒドロキシル基を含有する側鎖を有するポリマーと炭素－炭素二重結合を１個有するイソシアネート化合物とを反応させることにより得られる、炭素－炭素二重結合を１個有し且つ鎖長が原子数で６個以上である分子内側鎖を有する放射線反応性ポリマーを主成分とするとともに、放射線照射による硬化反応により生じる収縮力が３０ＭＰａ以下である再剥離型粘着剤。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ヒドロキシル基を含有する側鎖を有するポリマーと炭素－炭素二重結合を１個有するイソシアネート化合物とを反応させることにより得られる、炭素－炭素二重結合を１個有し且つ鎖長が原子数で６個以上である分子内側鎖を有する放射線反応性ポリマーを主成分とするとともに、放射線照射による硬化反応により生じる収縮力が３０ＭＰａ以下である再剥離型粘着剤。
【請求項２】
放射線反応性ポリマー１００重量部に対して放射線反応性オリゴマーを０．１～１５０重量部含む請求項１記載の再剥離型粘着剤。
【請求項３】
基材フィルム上に請求項１又は２記載の再剥離型粘着剤からなる粘着剤層が設けられている再剥離型粘着シート。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、各種半導体の製造工程のうち半導体ウエハの裏面を研削する研削工程においてウエハの表面を保護するために用いる保護シートや、半導体ウエハを素子小片に切断・分割し、該素子小片をピックアップ方式で自動回収するダイシング工程においてウエハの裏面に貼付するダイシング用粘着テープなどとして有用な再剥離型粘着シート、及びこの粘着シートの粘着剤層などに用いられる再剥離型粘着剤に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、半導体ウエハの大型化、ＩＣカード用途などのウエハの薄型化が進んでおり、これを加工する際に使用する保護テープの軽剥離化のため、放射線硬化型保護シートを用いる場合が増えてきている。しかし、放射線硬化型保護シートは軽剥離化が容易な一方で、放射線照射により粘着剤自体が収縮し、この際の収縮力がウエハを湾曲させるため、製造工程内での搬送が困難になるという問題が発生している。
【０００３】
また、半導体素子を切断・分離後、これをピックアップする工程、いわゆるダイシング工程においても、大きな体積収縮を伴う粘着剤で構成された粘着シートを用いた場合、シートを十分にエキスパンドできず、ダイシングストリートが拡張されないため、ピックアップに支障をきたすという問題があった。
【０００４】
一般に、放射線硬化型粘着剤は、ベースポリマー（主ポリマー）と呼ばれる高分子化合物と、重量平均分子量２００００以下で分子内に炭素－炭素二重結合を有する放射線重合性化合物（放射線反応性オリゴマー等）と、放射線重合性開始剤を必須成分とし、これに架橋剤などの種々の添加剤を適宜加えて調製される。そして、通常、放射線照射後に粘着力が大きく低下するという特性を付与するため、放射線重合性化合物として、１分子内に炭素－炭素二重結合を２個以上有するいわゆる多官能化合物が多く用いられている。このような放射線硬化型粘着剤に放射線を照射すると、放射線重合性化合物が反応して三次元網状構造が速やかに形成され、粘着剤全体が急激に反応・硬化し、粘着力が低下するものとされている。しかしながら、この反応・硬化は粘着剤の大幅な体積収縮を伴い、これにより生じる収縮応力が、同時に前述の不具合を招く原因となっていた。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
このような問題を解消するため、官能基数のできるだけ少ない放射線重合性化合物を使用することが考えられる。しかし、この場合には、放射線照射後の十分な粘着力の低下が達成できなくなり、この粘着剤本来の機能が損なわれてしまうことになる。

【０００６】
また、放射線照射による硬化反応により生じる収縮力を低減させる方法として、例えば、主ポリマーに対し放射線反応性オリゴマーの配合量を少なくする方法、具体的には主ポリマー１００重量部に対し放射線反応性オリゴマーを１０～４０重量部程度混入する方法が考えられる。この方法では、量が少なくても十分に粘着力が低下するオリゴマー、例えば不飽和結合を６以上有する多官能オリゴマーを選択するのが適当であり、放射線照射前の粘着力を保つために主ポリマーとして弾性率の低いアクリル酸エステル共重合体を選択することが好ましい。また、前記収縮力を低減させる別の方法として、主ポリマー１００重量部に対して放射線反応性オリゴマーを３０～３００重量部程度混入するが、放射線反応性オリゴマーとして低収縮である不飽和結合を１～４個分子中に有するものを選択するという方法も考えられる。この場合は、低収縮ながらも粘着力が低下するオリゴマーを選択することが好ましい。さらに、不飽和結合を６以上含む多官能オリゴマーと不飽和結合を１～４個分子中に持つ低官能オリゴマーとを併用し、これらを主ポリマー１００重量部に対して２０～３００重量部程度混合するという方法も考えられる。
【０００７】
しかしながら、本発明者らの検討によれば、これらいずれの方法においても、十分な粘着力低下と粘着剤の低収縮力とを両立させることが難しい。その理由の一つとして、このような主ポリマーと放射線反応性オリゴマーとの混合系においては、完全相溶が困難であり、十分な粘着力低下を達成するためには、過剰量のオリゴマーが必要となり、そのために高収縮力が発生することが挙げられる。
【０００８】
従って、本発明の目的は、放射線照射による硬化反応により粘着力が十分に低下するとともに、前記硬化反応により生じる収縮力による被貼着物の反りを低いレベルに抑制できる再剥離型粘着剤、及び再剥離型粘着シートを提供することにある。
また、本発明の他の目的は、放射線照射による硬化反応により粘着力が十分に低下するとともに、硬化後にもある程度伸張可能な柔軟性を保持する再剥離型粘着剤、及び再剥離型粘着シートを提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
発明者らは前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、特定構造の分子内側鎖を有する放射線反応性ポリマーを主成分として用いて硬化反応により生じる収縮力を特定の範囲に抑制すると、放射線照射により粘着力を十分低下できると共に、被貼着物の反りを防止できることを見出し、本発明を完成した。
【００１０】
すなわち本発明は、ヒドロキシル基を含有する側鎖を有するポリマーと炭素－炭素二重結合を１個有するイソシアネート化合物とを反応させることにより得られる、炭素－炭素二重結合を１個有し且つ鎖長が原子数で６個以上である分子内側鎖を有する放射線反応性ポリマーを主成分とするとともに、放射線照射による硬化反応により生じる収縮力が３０ＭＰａ以下である再剥離型粘着剤を提供する。
この再剥離型粘着剤は、放射線反応性ポリマー１００重量部に対して放射線反応性オリゴマーを０．１～１５０重量部程度含んでいてもよい。
本発明は、また、基材フィルム上に上記の再剥離型粘着剤からなる粘着剤層が設けられている再剥離型粘着シートを提供する。なお、本明細書には、上記発明の他に、炭素－炭素二重結合を１個有し且つ鎖長が原子数で６個以上である分子内側鎖を有する放射線反応性ポリマーを主成分とするとともに、放射線照射による硬化反応により生じる収縮力が３０ＭＰａ以下である再剥離型粘着剤についても記載する。
【００１１】
なお、本明細書において、収縮力とは片持ち梁によって測定した粘着剤単独の放射線硬化後の収縮力（放射線の照射による硬化により収縮するときに発生する力）であり、以下の方法により測定される。

図１に示すように、燐青銅板Ａ（長さ２００ｍｍ、幅２０ｍｍ、厚み２００μｍ、ＪＩＳ　Ｃ　５２１０）に試料となる粘着剤層Ｂを貼り合わせ、長さ方向の片側を固定し、水平に設置する。その後、粘着剤層Ｂ側より紫外線を６０秒間照射し（紫外線照射装置（例）：ＮＥＬ　ＵＭ－１１０、日東精機（株）製）、常温に戻ってから、元の位置からの鉛直方向の変位δを測定し、下式により収縮力σを計算する（１Ｋｇ／ｍｍ^2＝９．８ＭＰａ）。

$$\rho = (L^2/8\delta) + \delta/2 \quad (L^2/8\delta)$$

$$\sigma = (E_1 h_1^3 / 12 h_2) \times 2/\rho\,(h_1 + h_2) \times \{1 + (h_1/(h_1+h_2)^2/3)\}$$

ρ：片持ち梁の曲率半径（ｍｍ）

σ：内部応力（収縮力）（Ｋｇ／ｍｍ^2）

E_1：燐青銅板のヤング率（Ｋｇ／ｍｍ^2）

h_1：燐青銅板の厚み（ｍｍ）

h_2：粘着剤層の厚み（ｍｍ）

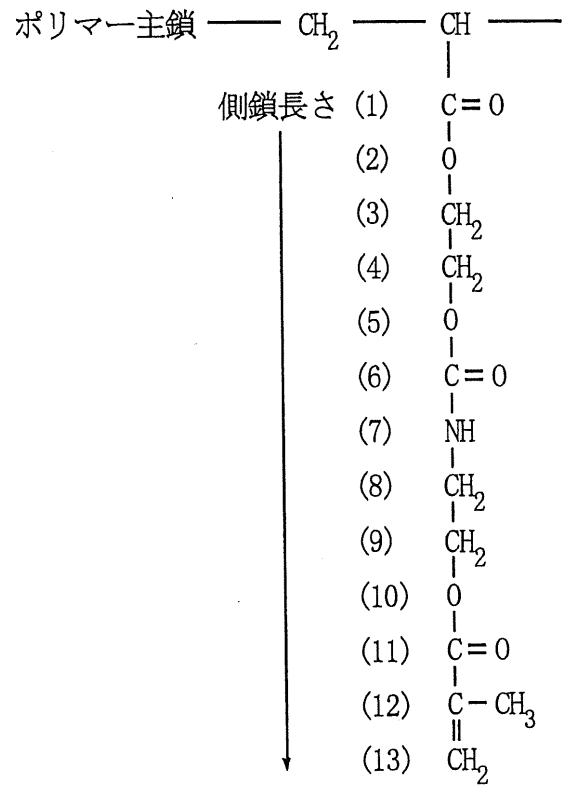
Ｌ／２：支点／測定点間距離（ｍｍ）

δ：試験片の変位量（ｍｍ）

【００１２】

また、ポリマー分子内の側鎖の長さ（鎖長）とは、当該側鎖において、水素原子以外の原子（炭素原子、酸素原子、窒素原子などの、他の原子又は原子団２個以上と結合し得る原子等）の結合数が最大となるような直鎖部の該原子の数をいう。例えば、下記式に示されるポリマーでは、側鎖の長さは１３となる。

【化１】



【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、放射線照射による硬化反応により粘着力が十分に低下するとともに、前記硬化反応により生じる収縮力による被貼着物の反りを低いレベルに抑制できる。また、硬化後にもある程度伸張可能な柔軟性を保持する。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】粘着剤層の放射線硬化により生じる収縮力の測定方法を示す図である。
【図２】ウエハの反り量の測定方法を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
本発明における放射線反応性ポリマーは、分子内に、炭素－炭素二重結合（放射線反応性二重結合）の数が１つであり且つ鎖長が原子数で６個以上（例えば、６～３０個程度）である側鎖を有している。
【００１６】
ポリマー分子内に炭素－炭素二重結合を有する材料はすでに公知であるが、これまで放射線硬化という特性のみが着目されてきた。低収縮力という特性をも満足するためには、鎖長が原子数で６個以上であり且つ側鎖１つに１個の炭素－炭素二重結合を有するような側鎖が分子内に存在する必要がある。ポリマー分子内側鎖の長さが原子数で６個未満の場合には、放射線硬化反応後、ポリマーが剛直となり、収縮力が大きくなる。また、ポリマー分子内の１つの側鎖に炭素－炭素二重結合（放射線反応性ポリマーにおけるいわゆる官能基の数）が２個以上あると、放射線硬化反応により過度の三次元網状構造が形成され、硬化後、ポリマー分子が剛直となり、収縮力が大きくなる。
なお、放射線としては、ポリマーを硬化可能なものであれば特に限定されず、例えば、Ｘ線、紫外線、電子線などが挙げられる。
【００１７】
前記ポリマーとしては、粘着性を発現可能なポリマーであればよいが、分子設計の容易さ等の点からアクリル系ポリマーが望ましい。
前記アクリル系ポリマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、ｓ－ブチルエステル、ｔ－ブチルエステル、ペンチルエステル、イソペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、２－エチルヘキシルエステル、イソオクチルエステル、ノニルエステル、イソノニル、デシルエステル、イソデシルエステル、ウンデシルエステル、ドデシルエステル、トリデシルエステル、テトラデシルエステル、ヘキサデシルエステル、オクタデシルエステル、エイコシルエステルなどの炭素数１～３０、特に炭素数４～１８の直鎖状又は分岐鎖状のアルキルエステルなど）、及び（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル（例えば、シクロペンチルエステル、シクロヘキシルエステルなど）の１種又は２種以上を単量体成分として含むアクリル系ポリマーなどが挙げられる。
【００１８】
前記アクリル系ポリマーは、凝集力、耐熱性などの改質を目的として、必要に応じ、前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル又はシクロアルキルエステルと共重合可能な他のモノマー（又はオリゴマー）をコモノマー単位として含んでいてもよい。このようなモノマー（又はオリゴマー）（単位）として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物基含有モノマー；（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸６－ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸８－ヒドロキシオクチル、（メタ）アクリル酸１０－ヒドロキシデシル、（メタ）アクリル酸１２－ヒドロキシラウリル、（４－ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチルアクリレート、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、ビニルアルコール、アリルアルコール、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテルなどのヒドロキシル基含有モノマー；スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；２－ヒドロキシエチルアクリロ

イルホスフェートなどのリン酸基含有モノマー；アクリロニトリルなどのシアノ基含有モノマー；アクリルアミドなどのアミド基含有モノマー；Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどのアミノ基含有モノマー；（メタ）アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー；酢酸ビニルなどのビニルエステル類；スチレンなどの芳香族ビニル化合物；ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類などが挙げられる。これらのモノマー成分は１種又は２種以上使用できる。

【００１９】

さらに、前記アクリル系ポリマーにおいて、架橋処理等を目的として、多官能性モノマーなども、必要に応じて共重合用モノマー成分として用いうる。このようなモノマーとして、例えば、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリ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。これらの多官能性モノマーも１種又は２種以上用いることができる。多官能性モノマーの使用量は、粘着特性等の点から、全モノマー成分の３０重量％以下が好ましい。

【００２０】

アクリル系ポリマーは、単一モノマー又は２種以上のモノマー混合物を重合に付すことにより得られる。重合は、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合等の何れの方式で行うこともできる。

【００２１】

このようなアクリル系ポリマーなどに、炭素－炭素二重結合を１個有し且つ鎖長が原子数で６個以上である側鎖を導入するには、既知の様々な方法を利用できるが、分子設計の容易さなどから、予めある反応性官能基ａを有するモノマー（重合性化合物）をコモノマー成分として用いて共重合することにより、官能基ａを側鎖に有するポリマーを合成し、次いで、このポリマーと、前記官能基ａに対して反応性を有する官能基ｂ及び炭素－炭素二重結合１個有する化合物とを、該炭素－炭素二重結合を維持したまま反応（縮合、付加反応等）させる方法が好ましい。

【００２２】

官能基ａ及び官能基ｂとしては、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、アジリジン基などが挙げられ、これらの中から互いに反応可能な組み合わせを適宜選択して使用できる。例えば、官能基ａと官能基ｂの組み合わせには、カルボキシル基とエポキシ基、カルボキシル基とアジリジン基、ヒドロキシル基とイソシアネート基、カルボキシル基とヒドロキシル基などが含まれる。これらの組み合わせにおいて、左右の何れが官能基ａ（又は官能基ｂ）であってもよい。

【００２３】

官能基ａとしてカルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミノ基又はエポキシ基を有するモノマー、官能基ｂとしてカルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミノ基又はエポキシ基を有し且つ炭素－炭素二重結合を１個有する化合物としては、それぞれ、前記アクリル系ポリマーを構成するモノマーとして例示した対応する官能基を有する化合物などを使用できる。

【００２４】

また、官能基ａとしてイソシアネート基を有するモノマー、官能基ｂとしてイソシアネート基を有し且つ炭素－炭素二重結合を１個有する化合物には、例えば、メタクリロイルイソシアネート、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等の分子内に（メタ）アクロイル基を有するイソシアネート化合物；ｍ－イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアネート等の分子内にビニル基含有芳香環を有するイソシアネート化合物などが含まれる。

【００２５】

上記の官能基ａと官能基ｂの組み合わせの中でも、特に反応追跡の容易さの点から、ヒドロキシル基とイソシアネート基の組み合わせが好適に用いられる。例えば、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸６－ヒドロキシヘキシル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルなどの分子内にヒドロキシル基を有する重合性エステル化合物、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングルコールモノビニルエーテルなどの分子内にヒドロキシル基を有する重合性エーテル化合物などをコモノマー成分として含む単量体混合物を重合に付したり、酢酸ビニルなどのビニルエステル類をコモノマー成分として含む単量体混合物を重合に付した後ケン化して、ヒドロキシル基を含有する側鎖を有するポリマーを合成し、このポリマーと上記の炭素－炭素二重結合を１個有するイソシアネート化合物とを反応させることにより、本発明における放射線反応性ポリマーを得ることができる。

【００２６】

また、官能基ａと官能基ｂの組み合わせとして、カルボキシル基とエポキシ基との組み合わせも好ましい。例えば、（メタ）アクリル酸などの重合性不飽和カルボン酸をコモノマー成分として含む単量体混合物を重合に付して、カルボキシル基を含有する側鎖を有するポリマーを合成し、このポリマーと、（メタ）アクリル酸グリシジルなどの炭素－炭素二重結合を１個有するエポキシ化合物とを反応させることにより放射線反応性ポリマーを得ることができる。

【００２７】

放射線反応性ポリマー中の前記炭素－炭素二重結合の数が１つであり且つ鎖長が原子数で６個以上である側鎖の含有量は、ポリマーを構成するモノマーの種類等によって異なるが、一般には、該側鎖を有する単量体単位の全単量体単位に対する割合として、例えば１～７０モル％程度、好ましくは５～４０モル％程度、さらに好ましくは１０～２５モル％程度である。

放射線反応性ポリマーの数平均分子量は、例えば２０万～３００万程度、好ましくは２５万～１５０万程度である。

【００２８】

本発明の再剥離型粘着剤は、通常、重合開始剤を含む。重合開始剤としては、公知乃至慣用のものを使用できる。例えば、紫外線による硬化方式を採る場合に配合されることのある光重合開始剤の例としては、４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン、α－ヒドロキシ－α、α′－ジメチルアセトフェノン、２－メチル－２－ヒドロキシプロピオフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのα－ケトール系化合物；メトキシアセトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）－フェニル］－２－モルホリノプロパン－１などのアセトフェノン系化合物；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、アニソインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタールなどのケタール系化合物；２－ナフタレンスルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド系化合物；１－フェノン－１，１－プロパンジオン－２－（ｏ－エトキシカルボニル）オキシムなどの光活性オキシム系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、３，３′－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物；チオキサンソン、２－クロロチオキサンソン、２－メチルチオキサンソン、２，４－ジメチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、２，４－ジクロロチオキサンソン、２，４－ジエチルチオキサンソン、２，４－ジイソプロピルチオキサンソンなどのチオキサンソン系化合物；カンファーキノン；ハロゲン化ケトン；アシルホスフィノキシド；アシルホスフォナートなどが挙げられる。これらの重合開始剤の使用量は、例えば、上記放射線反応性ポリマー１００重量部に対して、１～１０重量部程度である。

【００２９】

本発明の再剥離型粘着剤は、さらに放射線反応性オリゴマー（放射線硬化性オリゴマー

）や架橋剤などの添加剤を含んでいてもよい。放射線反応性オリゴマーとしては、例えば、ウレタン系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリブタジエン系など種々のオリゴマーを適宜選択して使用できる。これらの放射線反応性オリゴマーは単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。なお、粘着力低下という特性を十分に発現させうる放射線反応性ポリマーを用いれば、これらのオリゴマーは必ずしも使用しなくてもよい。放射線反応性オリゴマーの使用量は、例えば、前記放射線反応性ポリマー１００重量部に対して、０．１～１５０重量部程度、好ましくは１～１００重量部程度（特に５～６０重量部程度）である。放射線反応性オリゴマーの使用量が１５０重量部を超えると、粘着剤自体の粘度が極めて低くなり、粘着シートの粘着剤層を形成した際に、流動して、粘着シートの体裁を維持できなくなる場合が生じる。

【００３０】

架橋剤としては、公知乃至慣用の架橋剤、例えば、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、ポリイソシアネート等のイソシアネート系架橋剤などを使用できる。

【００３１】

本発明では、放射線照射による硬化反応により生じる収縮力は３０ＭＰａ以下（例えば、０．０１～３０ＭＰａ程度）であり、好ましくは２５ＭＰａ以下（例えば、０．０１～２５ＭＰａ程度）である。前記収縮力が３０ＭＰａを超えると、粘着剤層を放射線で硬化した場合に、例えばウエハなどの被着体に反りが発生する。また、このような粘着剤層を有する粘着シートでは、放射線硬化後には柔軟性（又は弾性）が著しく低下するため、例えば、半導体ウエハのダイシング用粘着シートとして用いた場合、シートを十分にエキスパンドできない。

この収縮力は、前記側鎖の種類、長さ及び導入量、放射線反応性ポリマーの分子量、放射線反応性オリゴマーの添加量等を適宜変化させることにより調整できる。

【００３２】

本発明の再剥離型粘着シートは、基材フィルム上に上記本発明の再剥離型粘着剤からなる粘着剤層が設けられている。該粘着シートは、例えば、基材フィルム上に本発明の再剥離型粘着剤を含む粘着剤組成物を塗布、乾燥することにより作製できる。また、適当なセパレータ（剥離紙など）上に前記再剥離型粘着剤を含む粘着剤組成物を塗布、乾燥して粘着剤層を形成し、これを前記基材フィルム上に転写（移着）することにより製造することもできる。

【００３３】

前記基材フィルムとしては、特に限定されず、慣用のものを使用できる。例えば、ウエハ研削用の保護シートとして用いる場合の基材フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムなどのポリエステルフィルム；２軸延伸ポリプロピレン（ＯＰＰ）フィルム、低密度ポリエチレン（ＰＥ）フィルム、各種軟質ポリオレフィンフィルムなどのポリオレフィン系フィルム；エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）フィルム；などのプラスチックフィルム、及びこれらのフィルムを含む多層フィルムなどが挙げられる。なかでも、ウエハの反り抑制に効果のあるＰＥＴフィルム、ＰＥＴフィルムを含む多層フィルム、ＯＰＰフィルムなどが好ましい。また、ウエハ切断・分離用の粘着シートとして用いる場合の基材フィルムとしては、上記の各種フィルムに加えて、軟質ポリ塩化ビニルフィルムなどが挙げられる。基材フィルムの厚みは、例えば２０～３００μｍ程度である。

【００３４】

粘着剤層の粘着力は、使用目的等に応じて適宜設定できるが、例えば半導体ウエハ用に用いる場合には、半導体ウエハに対する密着維持性やウエハからの剥離性などの点から、粘着力（常温、１８０°ピール値、剥離速度３００ｍｍ／分）が、例えば１００ｇｆ／２０ｍｍテープ幅以上、放射線照射後の粘着力が、例えば４０ｇｆ／２０ｍｍテープ幅以下であるのが好ましい。

【００３５】

粘着剤層の厚さは適宜に決定してよいが、一般には１～３００μｍ、好ましくは３～２００μｍ、さらに好ましくは５～１００μｍ程度である。

粘着シートの形状は、特に限定されず、用途に応じて適宜選択できる。例えばウエハ研削用途では、予めウエハと同形状に切断加工されたものが好適に用いられる。

【００３６】

本発明の再剥離型粘着シートは、例えば、各種半導体の製造工程のうち半導体ウエハの裏面を研削するバックグラインド工程において半導体ウエハの表面を保護する保護シートとして用いることができる。本発明の粘着シートでは、粘着剤層が特定の側鎖構造を有する放射線反応性ポリマーを主成分とし且つ放射線硬化により生じる収縮力が特定の範囲にある粘着剤で構成されているので、半導体ウエハの表面に該粘着シートを貼付し、ウエハの裏面を研削した後、例えば紫外線などの放射線を照射すると、粘着シートの粘着剤層が硬化し粘着力が低下するため、該粘着シートをウエハから容易に剥がすことができる。その一方、粘着剤層に放射線を照射すると、通常、粘着剤層が体積収縮を起こし、収縮力が発生し、その結果としてウエハに反りが生じるが、本発明の粘着シートでは、該収縮力が小さいため、放射線を照射して粘着剤層を硬化させても、ウエハの反りは極めて小さい。

【００３７】

また、本発明の再剥離型粘着シートは、半導体ウエハを切断・分割し、得られたチップをピックアップ方式で自動回収するダイシング工程においてウエハの裏面に貼付してウエハを固定するダイシング用粘着テープとしても使用できる。本発明の粘着シートをこのような用途に用いる場合には、ウエハの切断後、放射線を照射すると粘着剤層の硬化により粘着力が低下すると共に、粘着剤層が硬化してもこれによって発生する収縮力が極めて小さく、適度な柔軟性を保持しているので、シートを十分にエキスパンドでき、ダイシングストリートを確保できる。そのため、半導体チップのピックアップ作業を円滑に行うことができる。

【実施例】

【００３８】

以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、ウエハ裏面のグラインドの条件、紫外線（ＵＶ）照射条件、エキスパンド条件等は下記の通りである。

【００３９】

（ウエハ研削条件）

研削装置：ディスコ社製　ＤＦＧ－８４０

ウエハ：６インチ径（厚み６００μｍから１００μｍに裏面研削）

ウエハの貼り合わせ装置：ＤＲ－８５００II（日東精機（株）製）

紫外線（ＵＶ）照射装置：ＮＥＬ　ＵＭ－１１０（日東精機（株）製）

紫外線照射積算光量：５００ｍＪ／ｃｍ^2

【００４０】

（ウエハの反りの測定）

グラインド後及びＵＶ照射後のウエハの反り量は、図２に示すように、研削後のウエハを保護シートを貼ったままの状態で平坦な場所に置き、端部の浮いている距離（ｍｍ）を測定することにより求めた。

【００４１】

（ウエハダイシング条件）

ダイシング装置：ディスコ社製　ＤＦＤ２Ｓ／８

ダイシング速度：１００ｍｍ／秒

ダイシングブレード：ディスコ社製　２０５０ＨＦＤＤ

ダイシングブレード回転数：４００００ｒｐｍ

ダイシングテープ切り込み深さ：３０μｍ

ウエハチップサイズ：１０ｍｍ×１０ｍｍ

ウエハ径：６インチ

【００４２】
（エキスパンド条件）
ダイシングリング：２－６－１（ディスコ社製、内径１９．５ｃｍ）
引き落とし量：１０ｍｍ
ダイボンダー：ＣＰＳ－１００（ＮＥＣ機械）
【００４３】
（チップ間の間隔の測定）
ダイシング後、エキスパンドすることによって拡がった、チップ間の切り溝（ダイシングストリート）の幅を計測した。
（粘着力）
ＪＩＳ　Ｚ　０２３７に準じて測定した。
（収縮力）
前記の方法により求めた（図１参照）。
【００４４】
実施例１
エチルアクリレート０．５９モル、ブチルアクリレート０．５９モル、２－ヒドロキシエチルアクリレート０．２６モルからなる配合組成物をトルエン溶液中で共重合させて、数平均分子量３０００００のアクリル系共重合ポリマーを得た。続いて、この共重合ポリマーに対し、０．２１モルの２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを付加反応させ、ポリマー分子内側鎖に炭素－炭素二重結合を導入した。この時の側鎖の長さは原子数で１３個である。次いで、このポリマー１００重量部に対して、さらにポリイソシアネート系架橋剤１重量部、アセトフェノン系光重合開始剤３重量部を混合して粘着剤組成物を調製した。
この粘着剤組成物を離型処理されたフィルム上に塗布して３０μｍ厚さの粘着剤層を形成し、この粘着剤層に５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射した後、収縮力を測定した。
一方、前記粘着剤組成物を厚さ５０μｍのポリエステル基材フィルム上に塗布して３０μｍ厚さの粘着剤層を形成し、ウエハ研削用粘着シートを得た。この粘着シートをウエハに貼合せ、上記の条件でグラインドした後、同じく紫外線照射を行い、ウエハの反りを測定した。また、ＳＵＳ３０４鋼板に対する紫外線照射前・後の粘着剤層の粘着力を測定した。
【００４５】
実施例２
エチルアクリレート０．５９モル、ブチルアクリレート０．５９モル、６－ヒドロキシヘキシルアクリレート０．２６モルからなる配合組成物をトルエン溶液中で共重合させて、数平均分子量３２００００のアクリル系共重合ポリマーを得た。続いて、この共重合ポリマーに対し、０．２１モルの２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを付加反応させ、ポリマー分子内側鎖に炭素－炭素二重結合を導入した。この時の側鎖の長さは原子数で１７個である。これ以降の操作は実施例１と同様にして行った。
【００４６】
実施例３
エチルアクリレート０．５９モル、ブチルアクリレート０．５９モル、２－ヒドロキシエチルアクリレート０．２６モルからなる配合組成物をトルエン溶液中で共重合させて、数平均分子量３０００００のアクリル系共重合ポリマーを得た。次いで、この共重合ポリマーに対し、０．２１モルのメタクリロイルイソシアネートを付加反応させ、ポリマー分子内側鎖に炭素－炭素二重結合を導入した。この時の側鎖の長さは原子数で１０個である。これ以降の操作は実施例１と同様にして行った。
【００４７】
実施例４（参考例とする）
エチルアクリレート０．５９モル、ブチルアクリレート０．５９モル、アクリル酸０．２６モルからなる配合組成物をトルエン溶液中で共重合させて、数平均分子量３００００

０のアクリル系共重合ポリマーを得た。続いて、この共重合ポリマーに対し、０．２１モルのグリシジルメタクリレートを反応させ、ポリマー分子内側鎖に炭素－炭素二重結合を導入した。この時の側鎖の長さは原子数で９個である。

このポリマー１００重量部に対して、さらにエポキシ系架橋剤０．１重量部、アセトフェノン系光重合開始剤３重量部を混合して粘着剤組成物を調製した。これ以降の操作は実施例１と同様にして行った。

【００４８】

実施例５

エチルアクリレート０．５９モル、ブチルアクリレート０．５９モル、酢酸ビニル０．２６モルからなる配合組成物をトルエン溶液中で共重合させて、数平均分子量３００００のアクリル系共重合ポリマーを得た。この共重合ポリマーを一般的な方法でケン化し、アセチルオキシ基がヒドロキシル基に変換された構造のポリマーを得た。さらに、このポリマーに０．２１モルのメタクリロイルイソシアネートを反応させ、ポリマー分子内側鎖に炭素－炭素二重結合を導入した。この時の側鎖の長さは原子数で６個である。これ以降の操作は実施例１と同様にして行った。

【００４９】

実施例６

実施例１で得られた放射線反応性ポリマー（側鎖に炭素－炭素二重結合が導入されたポリマー）１００重量部に対して、ポリイソシアネート系架橋剤を１重量部、アセトフェノン系光重合開始剤を３重量部と、さらに放射線硬化性の２官能ウレタンアクリレートを３０重量部混合して粘着剤組成物を調製した。その後の操作は、実施例１と同様にして行った。

【００５０】

実施例７

ポリエステル基材フィルムの代わりに軟質塩化ビニルフィルム（厚み５０μｍ）を用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、ウエハダイシング用途の粘着シートを得た。この粘着シートをウエハに貼合せ、上記の条件でダイシング、エキスパンドを行い、ダイシングストリートの幅を計測した。

【００５１】

比較例１

エチルアクリレート０．５９モル、ブチルアクリレート０．５９モル、酢酸ビニル０．２６モルからなる配合組成物をトルエン溶液中で共重合させて、数平均分子量３００００のアクリル系共重合ポリマーを得た。この共重合ポリマーを一般的な方法でケン化し、アセチルオキシ基がヒドロキシル基に変換された構造のポリマーを得た。さらに、このポリマーに０．２１モルのアクリル酸を加え、酸触媒下で縮合反応を起こさせることにより、ポリマー分子内側鎖に炭素－炭素二重結合を導入した。この時の側鎖の長さは原子数で４個である。これ以降の操作は実施例１と同様に行った。

【００５２】

比較例２

エチルアクリレート０．５９モル、ブチルアクリレート０．５９モル、２－ヒドロキシエチルアクリレート０．２６モルからなる配合組成物をトルエン溶液中で共重合させて、数平均分子量３０００００のアクリル系共重合ポリマーを得た。続いて、この共重合ポリマーに対し、ポリイソシアネート系架橋剤を１重量部、アセトフェノン系光重合開始剤を３重量部と、さらに放射線硬化性の２官能ウレタンアクリレートを３０重量部混合して粘着剤組成物を調製した。その後の操作は実施例１と同様にして行った。

【００５３】

比較例３

放射線硬化性の２官能ウレタンアクリレートの添加量を１００重量部とした以外は比較例２と同様にして、粘着剤組成物を調製した。その後の操作は比較例２と同様にして行った。

【００５４】
比較例４
ポリエステル基材フィルムの代わりに軟質塩化ビニルフィルム（厚み５０μｍ）を用いた以外は比較例３と同様の操作を行い、ウエハダイシング用途の粘着シートを得た。この粘着シートをウエハに貼合せ、上記の条件でダイシング、エキスパンドを行い、ダイシングストリートの幅を計測した。
【００５５】
得られた結果を表１に示す。
【表１】

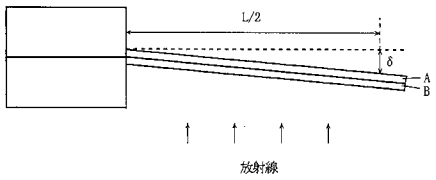
表 1

	粘着剤層の収縮力 (MPa)	ウエハ反り量(mm)		粘着力(gf/25mm)		ﾀﾞｲｼﾝｸﾞｽﾄﾘｰﾄ間隔 (μm)
		研削直後	UV照射後	UV照射前	UV照射後	
実施例１	３	１．９	２．２	５３０	１０	－
実施例２	１	１．９	２．１	６００	８	－
実施例３	４	１．９	２．２	５５０	８	－
実施例４	８	２．０	２．３	７２０	９	－
実施例５	１３	１．９	２．１	８２０	１０	－
実施例６	５	１．９	２．３	５９０	８	－
実施例７	３	－	－	５００	８	２００
比較例１	３２	１．９	４．５	４５０	９	－
比較例２	４	２．０	２．２	１０００	３５０	－
比較例３	３５	１．９	４．３	７００	９	－
比較例４	３５	－	－	６３０	８	７５

表１から明らかなように、実施例１～６では、粘着力が紫外線照射により再剥離に充分な程度に低下すると共に、紫外線照射による硬化によって生じる収縮力が３０ＭＰａ以下と小さく、ウエハの反りが抑制される。これに対し、比較例１及び３では、紫外線照射による硬化によって生じる収縮力が３０ＭＰａを超え、紫外線照射によりウエハの反りが大きい。また、比較例２のように、分子内に炭素－炭素二重結合を有しないポリマーと放射線反応性オリゴマーとを組み合わせた粘着剤において、該放射線反応性オリゴマーの量を少なくすることにより前記収縮力を低減させた場合には、ウエハの反りは低減できるものの、紫外線を照射しても粘着力が十分に低下しない。
【００５６】
また、実施例７では、紫外線照射により粘着力が十分に低下すると共に、紫外線による硬化後も粘着剤層が柔軟性を保持しているため、エキスパンドにより、チップのピックアップに支障のないほどにダイシングストリートが拡張される。これに対し、比較例４では、紫外線照射により粘着力は十分に低下するものの、エキスパンド後のダイシングストリートの間隔が狭く、チップのピックアップに支障が生じる。
【符号の説明】
【００５７】
Ａ　燐青銅板

B　粘着剤層
1　ウエハ
2　保護シート

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
H01L 21/301 (2006.01)	H01L 21/78 M	

(72)発明者 中川 善夫
大阪府茨木市下穂積一丁目１番２号 日東電工株式会社内
(72)発明者 久保園 達也
大阪府茨木市下穂積一丁目１番２号 日東電工株式会社内

Ｆターム(参考) 4J004 AA01 AA10 AA17 AB01 AB06 CA04 CA06 CB03 CC02 FA04
FA05 FA08
4J040 DF021 DF022 FA221 FA222 GA01 GA05 GA07 GA11 GA14 GA20
HB19 HD20 JA09 JB07 JB09 KA13 LA06 MA02 MA04 MA10
NA20 PA20 PA23 PA42