

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 2 月 14 日 (14.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/018228 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/06 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C09J 5/08 (2006.01) C09J 125/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061433
- (22) 国際出願日: 2007 年 6 月 6 日 (06.06.2007)
- (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2006-215070 2006 年 8 月 7 日 (07.08.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京
応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸
子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅井 隆宏 (ASAI,
Takahiro). 三隅 浩一 (MISUMI, Koichi). 宮成 淳
(MIYANARI, Atsushi). 稲尾 吉浩 (INA0, Yoshihiro).
中村 彰彦 (NAKAMURA, Akihiko). 斎藤 宏二 (SAITO,
Koji).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所
(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-
MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目
北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, ADHESIVE FILM AND METHOD OF DETACHING

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、接着フィルムおよび剥離方法

(57) Abstract: An adhesive composition composed mainly of a polymer obtained by copolymerization of styrene, a (meth)acrylic ester with cyclic structure and an alkyl (meth)acrylate with chain structure. The (meth)acrylic ester has a functional group dissociated from the ester bond by the action of heat, so that although the adhesion strength of the adhesive composition would not deteriorate at about 100°C, the adhesive composition when heated at 200°C or higher would foam to thereby invite deterioration of the adhesion strength. Accordingly, for example, at the detaching of support plate from semiconductor wafer, the time required to detach an adhesive layer from the semiconductor wafer can be shortened. Further, as this adhesive composition has its adhesion strength not deteriorated at about 100°C but deteriorated when heated at 200°C or higher, there can be attained easy detaching of the adhesive layer from the substrate.

(57) 要約: 本発明に係る接着剤組成物は、スチレン、環式構造を有する(メタ)アクリル酸エステル、および鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルを共重合してなるポリマーを主成分としている。上記(メタ)アクリル酸エステルが熱の作用によりエステル結合から解離する官能基を備えているため、100°C程度では接着剤組成物の接着力は低減しないが、200°C以上に加熱すると接着剤組成物が発泡し、接着力が低減する。これによって、例えば、半導体ウエハからサポートプレートを剥離するとき、半導体ウエハから接着剤層を剥離するのに要する時間を短縮することができる。また、本発明に係る接着剤組成物は、100°C程度では接着力が低減せず、200°C以上に加熱することによって接着力が低減するため、接着剤層を基板から容易に剥離することができる。

WO 2008/018228 A1

明 細 書

接着剤組成物、接着フィルムおよび剥離方法

技術分野

- [0001] 本発明は、接着剤組成物、接着フィルムおよび剥離方法に関し、特に、200℃以上に加熱することにより発泡する接着剤組成物、接着フィルム、および、発泡させることにより該接着剤組成物からなる接着剤層を基板から容易に剥離する方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 携帯電話、デジタルAV機器およびICカードなどの高機能化にともない、搭載さ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。また、CSP(chip size package)およびMCP(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(SiP)は、搭載されるチップを小型化、薄型化および高集積化し、電子機器の高性能化、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。
- [0003] 電子機器の高性能化、小型化かつ軽量化を実現するためには、チップの厚さを150 μ m以下にまで薄くする必要がある。さらに、CSPおよびMCPにおいては100 μ m以下、ICカードにおいては50 μ m以下にチップを研削し、薄板化するための研削工程を行う必要がある。しかし、チップのベースとなる半導体ウエハは研削することにより肉薄になるため、その強度は弱くなり、半導体ウエハにクラックおよび反りが生じやすくなる。また、薄板化した半導体ウエハは、搬送を自動化することができないため、人手によって行わなければならない。
- [0004] そのため、研削する半導体ウエハにサポートプレートと呼ばれるガラスまたは硬質プラスチックなどを貼り合わせることによって、半導体ウエハの強度を保持し、クラックの発生および半導体ウエハに反りが生じることを防止するウエハサポートシステムが開発されている。また、ウエハサポートシステムにより、強度を維持することができるので

、研削した半導体ウエハの搬送を自動化することができる(例えば、特許文献1参照)。

[0005] ウエハサポートシステムにおいて、半導体ウエハとサポートプレートとを一時的に貼り合わせるための接着物質は、その接着強度が強いだけでなく、最終的に、サポートプレートは半導体ウエハから取り外されるため、薄い半導体ウエハから容易に、かつ、半導体ウエハに残存することなく、剥離し得るものでなければならない。

[0006] 接着物質を剥離するためには、サポートプレートと半導体ウエハとの間に位置する接着物質の層(接着剤層)に剥離液を浸透させなければならないため、半導体ウエハからサポートプレートを剥離するまでに長時間を要していた。そのため、一度接着したサポートプレートと半導体ウエハとを容易に剥離するために、接着物質の接着力を、剥離時にある程度低減させることが必要である。

[0007] 例えば、特許文献2および特許文献3には、あらかじめ接着物質の構成成分として光および／または熱によって発泡する成分を含有しておくことによって、剥離時に接着物質を発泡させ、該接着物質の接着力を低減させることが開示されている。

[0008] また、特許文献4には、光を照射することによって酸を発生させる成分をさらに含有し、発泡による作用だけでなく酸の作用によっても接着物質の接着力を低減させ、剥離を容易とする方法が開示されている。

特許文献1:日本国公開特許公報「特開2005－191550号公報(公開日:平成17年7月14日)」

特許文献2:日本国公開特許公報「特開2004－43732号公報(公開日:平成16年2月12日)」

特許文献3:日本国公開特許公報「特開2004－2547号公報(公開日:平成16年1月8日)」

特許文献4:日本国公開特許公報「特開2005－290146号公報(公開日:平成17年10月20日)」

発明の開示

[0009]

ウエハサポートシステムによるチップの作製工程では、100℃程度に加熱する工程

があるため、100℃程度の加熱によって発泡する従来の接着物質では、加熱の工程において接着力が低減してしまう。また、100℃程度までの耐熱性を有する接着物質では、200℃以上に加熱することによって、剥離液に不溶な物質が形成されてしまうため、剥離が困難になるという問題を有している。

- [0010] また、上述した研削工程においては、蛍光灯などの光照射下にて作業を行うため、光によって接着力が低減しない接着物質を用いる必要がある。
- [0011] 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、100℃程度の加熱では接着力が低減せず、200℃以上に加熱した後においても容易に剥離することが可能である接着剤組成物を提供することにある。
- [0012] 本発明の第1の態様は、スチレンと、熱の作用によりエステル結合から解離する基を含む環式構造を有する(メタ)アクリル酸エステルと、鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含む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ことを特徴とする接着剤組成物である。
- [0013] 本発明の第2の態様は、スチレンと、熱の作用によりエステル結合から解離する基を含む環式構造を有する(メタ)アクリル酸エステルと、鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含む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、200℃以上の加熱を施すことにより発泡することを特徴とする接着剤組成物である。
- [0014] 本発明の第3の態様は、フィルム上に、第1または第2の態様の接着剤組成物を含有する接着剤層を備えることを特徴とする接着フィルムである。
- [0015] 本発明の第4の態様は、基板に第1または第2の態様に記載の接着剤組成物を塗布し、該接着剤組成物を乾燥させるためにプリバークするか、もしくは、基板に第3の態様に記載の接着フィルムを貼着することによって、上記基板上に接着剤層を形成した後、当該基板から上記接着剤層を剥離する方法であって、該基板および該接着剤層を200℃以上で加熱する工程の後、該基板と該接着剤層との間に剥離液を浸透させる工程を行うことを特徴とする剥離方法である。
- [0016] 本発明の他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分に分かるであろう。また、本発明の利点は、添付図面を参照した次の説明で明白になるで

あろう。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例および比較例における各接着剤組成物のTDS測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0018] [実施形態1]

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。

[0019] 本発明に係る接着剤組成物は、スチレンと、熱の作用によりエステル結合から解離する基を含む環式構造を有する(メタ)アクリル酸エステルと、鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含む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る。

[0020] 上記接着剤組成物は、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、上記接着剤組成物をウエハサポートシステムのために半導体ウエハをサポートプレートに一時的に接着する用途に用いた場合を例に挙げて説明する。

[0021] ここで、本明細書等における「主成分」とは、組成物に含まれる全成分のうち、50質量%を越える成分であることを意味しており、70質量%以上であることがより好ましく、100質量%であることがさらに好ましい。

[0022] なお、本明細書等における「サポートプレート」とは、半導体ウエハを研削するときに、半導体ウエハ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エハ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。

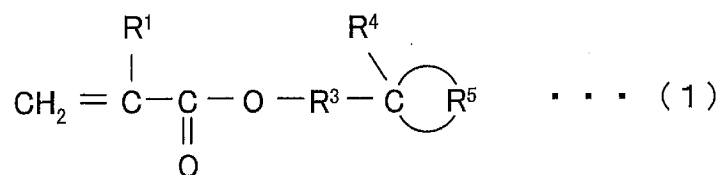
[0023] 本実施の形態においては、まず接着剤組成物の主成分であるポリマーを構成する単量体組成物の種類について説明し、次に該単量体組成物の配合量について説明する。

[0024] (環式構造を有する(メタ)アクリル酸エステルの種類)

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を構成する単量体組成物の一構成成分である環式構造を有する(メタ)アクリル酸エステルは、熱の作用によりエステル結合から解離する基を含んでいる。より具体的には、上記(メタ)アクリ

ル酸エステルは、下記一般式(1)：

[0025] [化1]



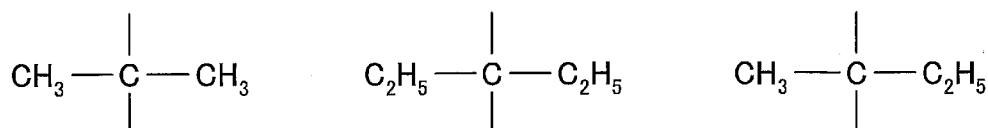
[0026] (R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、 R^3 は単結合、または第3級炭素原子を有する炭素数3～5のアルキレン基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^5 は、隣接する炭素原子と共に、置換基を有していてもよい炭化水素環を形成する炭素数3～19の炭化水素基を表す。但し、上記一般式(1)において、 R^3 が単結合で R^4 が水素原子である場合の化合物は除く。)

で表される構造を有する単量体である。

[0027] 上記一般式(1)において R^4 にて示される低級アルキル基は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基であれば直鎖状であってもよいし、分岐鎖を有していてもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基および*tert*-ブチル基などが挙げられる。

[0028] また、 R^3 は、単結合または第3級炭素原子を有する炭素数3～5のアルキレン基を表している。第3級炭素原子を有する炭素数3～5のアルキレン基としては、以下のものが挙げられる。

[0029] [化2]

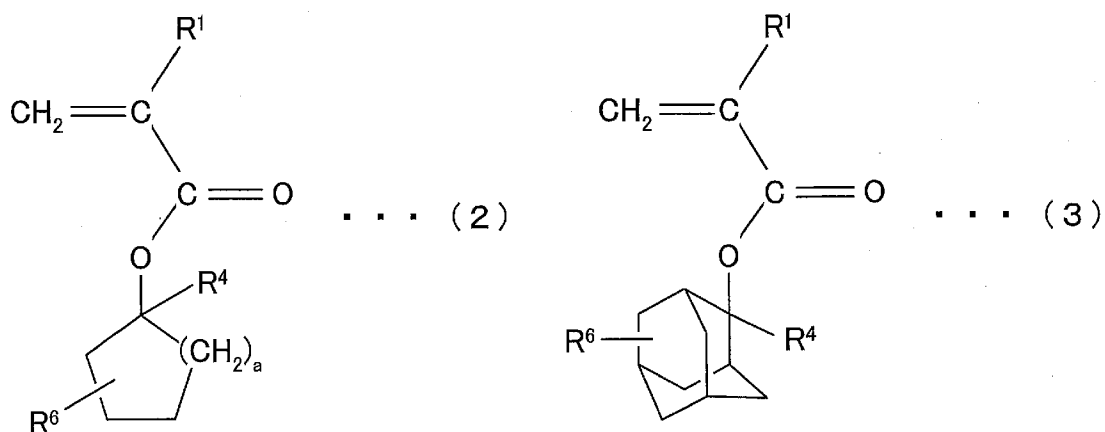


[0030] また、 R^5 は、隣接する炭素原子と共に、置換基を有していてもよい炭素数3～19の単環式または多環式の炭化水素環を形成する。単環式炭化水素環の具体例としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどを挙げる事ができる。また、多環式炭化水素環としては、2環式炭化水素環、3環式炭化水素環

、4環式炭化水素環などを例示することができる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどの多環式炭化水素環などが挙げられる。隣接する炭素原子と共に、置換基を有していてもよい炭化水素環としては、上記具体例のうち特にシクロヘキサンまたはアダマンタンであることが好ましい。

[0031] このような上記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルにより好ましい具体例としては下記式(2)または(3)で表される(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

[0032] [化3]



[0033] (式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R⁴は炭素数1～4のアルキル基であり、R⁶は水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、aは0、1または2である。)

これらの中でも、1-メチル-1-シクロペンチル(メタ)アクリレート、1-エチル-1-シクロペンチル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-シクロヘキシル(メタ)アクリレート、1-エチル-1-シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートなどであることが好ましく、1-エチル-1-シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートであることがさらに好ましい。

[0034] (鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルの種類)

本明細書等において、「鎖式構造からなる」(メタ)アクリル酸アルキルエステルとは、アルキル基の炭素数が1～20の(メタ)アクリル系アルキルエステルを意味する。ここでは、便宜上、上記(メタ)アクリル系アルキルエステルのうち、アルキル基の炭素数

が15～20の(メタ)アクリル系アルキルエステルをアクリル系長鎖アルキルエステル、炭素数が1～14の(メタ)アクリル系アルキルエステルをアクリル系短鎖アルキルエステルと称する。

[0035] 上記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-エイコサデシル基などからなるアクリル酸ないし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。

[0036] 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。

[0037] 上記アクリル系短鎖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。その代表例としては、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、トリデシル基などからなるアクリル酸ないし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。

[0038] なお、接着剤組成物の主成分であるポリマーを構成する鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、単独で用いてもよいし、また2種類以上を混合して用いてもよい。

[0039] (スチレンの配合量)

接着剤組成物の主成分であるポリマーを構成する単量体組成物において、配合するスチレンの量は、スチレン、(メタ)アクリル酸エステルおよび(メタ)アクリル酸アルキルエステルの総量を100質量部としたとき、10～70質量部の範囲であることが好ましく、20～70質量部の範囲であることがより好ましく、30～70質量部の範囲であることがさらに好ましい。

[0040] スチレンの配合量が10質量部以上であると耐熱性を向上させることができる。また、70質量部以下であると接着剤層のクラックを抑制することができる。

[0041] (環式構造を有する(メタ)アクリル酸エステルの配合量)

接着剤組成物の主成分であるポリマーを構成する単量体組成物において、(メタ)アクリル酸エステルの配合量は、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル、および(メタ)ア

クリル酸アルキルエステルの総量を100質量部としたときに、20～50質量部の範囲であることが好ましく、20～45質量部の範囲であることがより好ましく、20～40質量部の範囲であることがさらに好ましい。

[0042] (メタ)アクリル酸エステルの配合量が20質量部以上であると、200℃以上に加熱した場合において、接着剤組成物からのガス発生量が十分であり、容易に剥離することができる。例えば、接着剤組成物を半導体ウエハとサポートプレートとの接着に用いた場合、半導体ウエハとサポートプレートとの間に十分な隙間が形成され、剥離液を十分に浸透させることができ、半導体ウエハからサポートプレートを剥離する時間を短縮することができる。また、(メタ)アクリル酸エステルの配合量が50質量部以下であると、サポートプレートと半導体ウエハとの良好な接着性を得ることができる。

[0043] (鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルの配合量)

主成分であるポリマーを構成する単量体組成物において、(メタ)アクリル酸エステルの配合量は、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル、および(メタ)アクリル酸アルキルエステルの総量を100質量部としたときに、10～50質量部の範囲であることが好ましく、15～40質量部の範囲であることがより好ましく、20～35質量部の範囲であることがさらに好ましい。上記範囲にすることにより、接着性及び柔軟性を向上させることができる。

[0044] 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、上記配合量の範囲内であれば単独で用いてもよいし、また2種類以上を混合して用いてもよい。

[0045] また、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、所望により混和性のある添加物、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、接着剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されている添加剤をさらに添加含有することができる。

[0046] 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。上記有機溶剤として具体的には、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；ジオキサンのような環式エーテル類；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、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。特にエチレングリコール、プロピレングリコール、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モノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテートあるいはこれら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好ましい。また、接着剤層の膜厚の均一性を向上させるためにこれらに活性剤を添加してもよい。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エハなどに塗布可能な濃度であれば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%、好ましくは25～60質量%の範囲内となるように用いられる。

[0047] (接着剤組成物の用途)

上記の接着剤組成物は、特に、半導体ウエハを保護するための半導体ウエハをサポートプレートに接着するために用いられる接着剤組成物として使用することによって、優れた効果を発揮する。上記接着剤組成物は、保護テープなどの接着フィルムの接着剤層として用いることも可能であり、その場合も優れた特性を発揮することができる。

[0048] また、上記接着剤組成物は、用途に応じて、例えば、液状のままサポートプレートまたは半導体ウエハの上に塗布して接着剤層を形成する方法、素材のたわみや変形に対応することができる可撓性を有するフィルム上に前もって接着剤層を形成、乾燥しておき、このフィルム(ドライフィルム)をサポートプレートに貼り付けて使用する方法(接着フィルム法)のいずれの方法にも用いることができる。

[0049] [実施形態2]

実施の形態1に係る接着剤組成物を用いた接着フィルムについて、実施の形態2として以下に説明する。接着フィルムとは、フィルム(支持フィルム)上に少なくとも接着剤組成物からなる接着剤層を備えたものである。

[0050] 上記接着フィルムは、接着フィルムとしての接着用途に用いるのであれば、特に限定されるものではない。本実施の形態においては、ウエハサポートシステムのために半導体ウエハをサポートプレートに一時的に接着する用途に用いた場合を例に挙げて説明する。

[0051] 接着フィルムは、接着剤層上にさらにフィルム(保護フィルム)が被膜されている場合には、接着剤層から保護フィルムを剥離し、露出した接着剤層をサポートプレートまたは半導体ウエハに重ねた後、接着剤層から支持フィルムを剥離することによってサポートプレートまたは半導体ウエハ上に接着剤層を容易に設けることができる。

[0052] 接着フィルムを使用することにより、サポートプレートまたは半導体ウエハの上に直接、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。

[0053] 接着フィルムの製造に使用する支持フィルムとしては、支持フィルム上に製膜された接着剤層を支持フィルムから容易に剥離することができ、サポートプレートまたはウエハなどの被処理面上に上記接着剤層を転写することができる離型フィルムであればよく、特に限定されるものではない。

[0054] このような支持フィルムとしては、素材のたわみや変形に対応することができる可撓性を有するフィルムが挙げられる。具体的には、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、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムからなるフィルムが挙げられる。上記支持フィルムは、必要に応じて接着剤層をサポートプレートまたは半導体ウエハなどの被処理面上に転写することが容易となるように離型処理されていることが好ましい。

[0055] 支持フィルム上に接着剤層を形成するに際しては、接着剤組成物を調製し、アプリケーション、バーコーダー、ワイヤーバーコーダー、ロールコーター、カーテンフローコーターなどを用いて、支持フィルム上に乾燥後の膜厚が5～100 μm となるように本

発明の接着剤組成物を塗布する。特にロールコーターが、膜厚の均一性に優れ、かつ厚さの厚い膜を効率良く形成することができるため好ましい。

[0056] 保護フィルムとしては、フッ素樹脂をコーティングまたは焼き付けした厚さ15～125 μm 程度の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などが好適である。

[0057] (接着フィルムの使用方法)

接着フィルムから保護フィルムを剥離し、露出した接着剤層をサポートプレートまたは半導体ウエハに重ねて、支持フィルム上から例えば加熱ローラを移動させることにより、接着剤層をサポートプレートまたは半導体ウエハの表面に熱圧着させる。

[0058] なお、接着フィルムから剥離した保護フィルムは、例えば、順次巻き取りローラによってロール状に巻き取って保存することによって再利用することが可能である。

[0059] [実施形態3]

実施の形態1に係る接着剤組成物からなる接着剤層を剥離する方法について、実施の形態3として以下に説明する。

[0060] 上記接着剤組成物は、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、上記接着剤組成物を、ウエハサポートシステムのために半導体ウエハをサポートプレートに一時的に接着する用途に用いた場合を例に挙げて説明する。

[0061] 本実施の形態では、まず、後で剥離する接着剤層を半導体ウエハ上に形成する方法を説明し、その後、該半導体ウエハから該接着剤層を剥離する方法について説明する。

[0062] 半導体ウエハ上に接着剤層を形成する方法は、以下の2つの工程を含んでいる;(1)接着剤組成物を塗布する工程;(2)塗布した接着剤組成物を乾燥させるためにブリベークする工程。

[0063] なお、半導体ウエハ上に接着剤層を形成する工程は、半導体ウエハに実施の形態2に記載の接着フィルムを貼着する工程であってもよい。

[0064] また、半導体ウエハから接着剤層を剥離する方法は、以下の2つの工程を含んでいる;(1)半導体ウエハおよび接着剤層を200℃以上に加熱する工程;(2)半導体ウ

エハと接着剤層との間に剥離液を浸透させる工程。

[0065] (接着剤組成物を塗布する工程)

接着剤組成物を半導体ウエハの被処理面に塗布する方法としては、スピコート法、スリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法およびアブリケーター法などの方法を用いることができる。接着剤組成物を塗布するときに、上記の方法を用いると半導体ウエハの周縁部に一段高くなったビート部が形成される場合がある。ビート部が形成された場合には、接着剤組成物を乾燥させる工程に先立ってビート部を溶剤によって除去することが好ましい。

[0066] (半導体ウエハ上に接着剤層を形成する工程)

次に、接着剤組成物を乾燥させるためにプリベークし、塗布した接着剤組成物の流動性を低減させ、接着剤層を形成する。プリベークの温度は接着剤組成物中の各成分の種類、配合割合および接着剤層の膜厚によって異なるが、通常は、70～200℃の範囲であることが好ましく、90～200℃の範囲であることがさらに好ましい。また、プリベークの時間は3～30分程度であることが好ましい。

[0067] 接着剤層の厚さは半導体ウエハの表面に形成した回路の凹凸に応じて決定する。なお、接着剤層を厚くするために、接着剤組成物の塗布と乾燥とを複数回繰り返してもよい。また、プリベークすることによって接着剤層の膜厚の制御を容易にすることができる。

[0068] なお、接着フィルムの貼着方法については、実施の形態2にて説明したため、ここでは省略する。

[0069] 形成された接着剤層にサポートプレートを押し付けることによって、半導体ウエハをサポートプレートに接着することができる。

[0070] (半導体ウエハおよび接着剤層を200℃以上に加熱する工程)

半導体ウエハを薄板化する研削工程を行った後、サポートプレートから剥離するときには、半導体ウエハおよび接着剤層を200℃以上に加熱する。200℃以上に加熱する方法としてはホットプレートなどを用いる。

[0071] 200℃以上に加熱することによって接着剤層を発泡させ、接着剤層の接着力を低減させるとともに半導体ウエハとサポートプレートとの間に隙間を生じさせることができ

る。

[0072] (剥離液を浸透させる工程)

接着剤層を発泡させることによって生じた半導体ウエハとサポートプレートとの隙間に剥離液を浸透させることによって、容易にかつ短時間に半導体ウエハからサポートプレートを剥離することができる。

[0073] 半導体ウエハからサポートプレートを剥離するために用いる剥離液としては、上記接着剤組成物を希釈するのに用いられる溶媒、あるいは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールおよびブタノールなどの一価アルコール類、 γ -ブチロラクトンなどの環状ラクトン類、ジエチルエーテルおよびアニソールなどのエーテル類、ならびにジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアルデヒドなどのアルデヒド類を使用することができる。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびエチルラクテートを主成分とする剥離液が、環境負荷および剥離性の点において特に好ましい。

[0074] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲にて種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0075] 以下に、本発明に係る接着剤組成物の実施例を示す。なお、以下に示す実施例は、本発明を好適に説明する例示に過ぎず、何ら本発明を限定するものではない。

実施例

[0076] (実施例1～2)

攪拌装置、還流器、温度計および滴下槽のついたフラスコを窒素置換した後、フラスコ内に重合溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を100質量部仕込み、攪拌した。その後、攪拌しながらPGMEAの温度を80℃まで上昇させた。次に、滴下槽に下記表1の各種モノマーを表1に示す配合比(質量部)にて仕込み、全成分が互いに溶解するまで攪拌した後、滴下槽からフラスコ内に3時間かけて均一に滴下し、引き続き80℃において5時間攪拌しながら重合を行った。その後、室温まで冷却し、実施例1～2のアクリル系ポリマーを得た。

[0077] (比較例1～3)

攪拌装置、還流器、温度計および滴下槽のついたフラスコを窒素置換した後、フラスコ内に重合溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を100質量部仕込み、攪拌した。その後、攪拌しながらPGMEAの温度を80℃まで上昇させた。次に、滴下槽に下記表1の各種モノマーを表1に示す配合比(質量部)にて仕込み、全成分が互いに溶解するまで攪拌した後、滴下槽からフラスコ内に3時間かけて均一に滴下し、引き続き80℃において5時間攪拌しながら重合を行った。その後、室温まで冷却し、比較例1～3のアクリル系ポリマーを得た。

[0078] [表1]

実施例および比較例	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
メタクリル酸 n-ブチル	15	15	15	11	9
メタクリル酸メチル	15	15	13	15	15
スチレン	50	50	52	60	70
1-エチル-1-シクロヘキシルアクリレート	20	-	-	14	6
2-メチル-2-アダマンチルアクリレート	-	20	-	-	-
シクロヘキシルアクリレート	-	-	20	-	-

[0079] 上記表1のアクリル系ポリマーをそれぞれプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解して、アクリル系ポリマーの濃度が40質量%の接着剤組成物となるように調整した。

[0080] (測定および算出項目)

実施例1～2および比較例1～3の各接着剤組成物を用いて、接着剤層からの放出ガスの量および質量平均分子量を測定し、理論ガラス転移点(T_g)温度を算出した。

[0081] (質量平均分子量および理論ガラス転移点温度)

上記実施例および比較例の各接着剤組成物の質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算基準で求めた。また、理論ガラス転移点(T_g)温度は、各モノマーを用いた合成したホモポリマーのT_gをそれぞれ測定した後、モノマーの仕込み量の比率を用いて計算した値である(実施例1を例にとって説明すると、メタクリル酸n-ブチルホモポリマーのT_g×0.15+メタクリル酸メチルホモポリマーのT_g×0.15+スチレンホモポリマーのT_g×0.5+1-エチル

－1－シクロヘキシルアクリレートのホモポリマーの $T_g \times 0.2$)。

[0082] 上記実施例および比較例の各接着剤組成物の質量平均分子量および理論ガラス転移点(T_g)温度を表2に示した。

[0083] [表2]

実施例および比較例	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
理論ガラス転移点(T_g)温度(°C)	50	80	45	63	74
質量平均分子量(RI検出)	38100	40000	43100	34200	34300

[0084] (接着剤層からの放出ガスの量)

接着剤層からの放出ガスの量は、TDS法(Thermal Desorption Spectroscopy、昇温脱離分析法)を用いて測定した。ここでいうTDS法とは、上記実施例および比較例の各接着剤組成物を8インチシリコンウェーハ上に塗布して、ホットプレート上にて180°C、5分間加熱乾燥することにより接着剤層を形成した。次に、それぞれの接着剤層の温度を50°C未満から250°Cまで昇温させ、接着剤層からの放出ガスの量を測定する方法である。TDS装置(放出ガス測定装置)は、電子科学株式会社製のEMD-WA1000を使用した。

[0085] TDS装置の測定条件は以下の通りであった。

Width:100

Center Mass Number:50

Gain:9

Scan Speed:4

Emult Volt:1.3kV

測定温度:40～250°C

TDS装置による測定は、測定チャンバー内に接着剤層を搬送し、1分後に測定を開始した。上記TDS測定結果のグラフを図1に示した。測定グラフの横軸は昇温(測定)温度、縦軸は任意強度(intensity)である。測定条件の「Emult Volt」とは「Electron Multiplayer Acceleration Voltage」のことであり、一般表記として「Q-mass(四重極子質量分析器)加速電圧」と表記される。

- [0086] 図1において、100℃までの温度での放出ガスは水蒸気または水との共沸ガスである。それに対して100℃以上の温度での放出ガスは水蒸気または水との共沸ガス以外、すなわち接着剤組成物から生じるガスである。100℃以上での強度が大きいということは、熱により接着剤組成物が分解を受けていることを示している。
- [0087] 実施例1の接着剤組成物では、比較例の各接着剤組成物には見られない200℃付近において急激な強度の上昇がみられた。これによって、実施例1の接着剤組成物は、100℃程度では、ガスを放出することなく接着力を維持し、200℃付近では熱によって分解され、ガスを放出することが示された。
- [0088] 上記の構成によれば、200℃以上に加熱することにより、環式構造を有する(メタ)アクリル酸エステルの官能基がエステル結合から解離することによって、接着剤組成物を発泡させることができる。これによって、接着剤組成物の接着力を低減させ、接着剤層を基板から容易に剥離することができるという効果を奏する。
- [0089] 発明の詳細な説明の項においてなされた具体的な実施形態または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

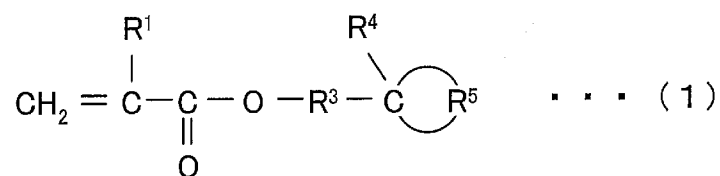
産業上の利用可能性

- [0090] 本発明に係る接着剤組成物、接着フィルムおよび剥離方法を用いることによって、例えば、ウエハサポートシステムを用いたシリコン貫通電極付チップの製作を容易にすることができ、高性能SiPの実現を可能にすることができる。また今後は、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)チップなどの幅広い分野にウエハサポートシステムが応用されるにおいて、併せて本発明の応用も期待することができる。

請求の範囲

- [1] スチレンと、熱の作用によりエステル結合から解離する基を含む環式構造を有する(メタ)アクリル酸エステルと、鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含む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ことを特徴とする接着剤組成物。
- [2] 上記(メタ)アクリル酸エステルの量は、上記スチレンと、上記(メタ)アクリル酸エステルと、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、20質量部以上、50質量部以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の接着剤組成物。
- [3] 上記(メタ)アクリル酸エステルは、下記一般式(1)

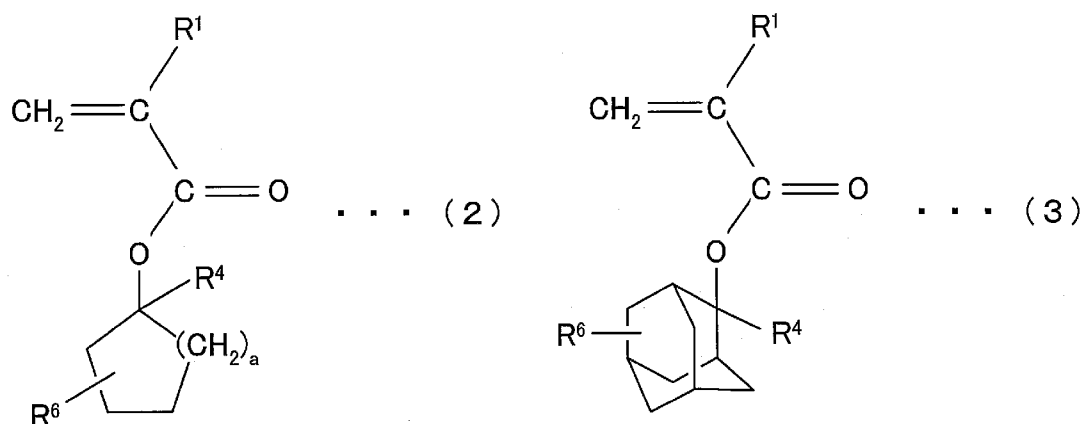
[化1]



(R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、 R^3 は単結合、または第3級炭素原子を有する炭素数3～5のアルキレン基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^5 は、隣接する炭素原子と共に、置換基を有していてもよい炭化水素環を形成する炭素数3～19の炭化水素基を表す。但し、上記一般式(1)において、 R^3 が単結合で R^4 が水素原子である場合の化合物は除く。)

で示される(メタ)アクリル酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の接着剤組成物。

- [4] 上記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルは、下記一般式(2)または(3)
- [化2]



(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R⁴は炭素数1～4のアルキル基であり、R⁶は水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、aは0、1または2である。)

で示される(メタ)アクリル酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の接着剤組成物。

- [5] スチレンと、熱の作用によりエステル結合から解離する基を含む環式構造を有する(メタ)アクリル酸エステルと、鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含む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、

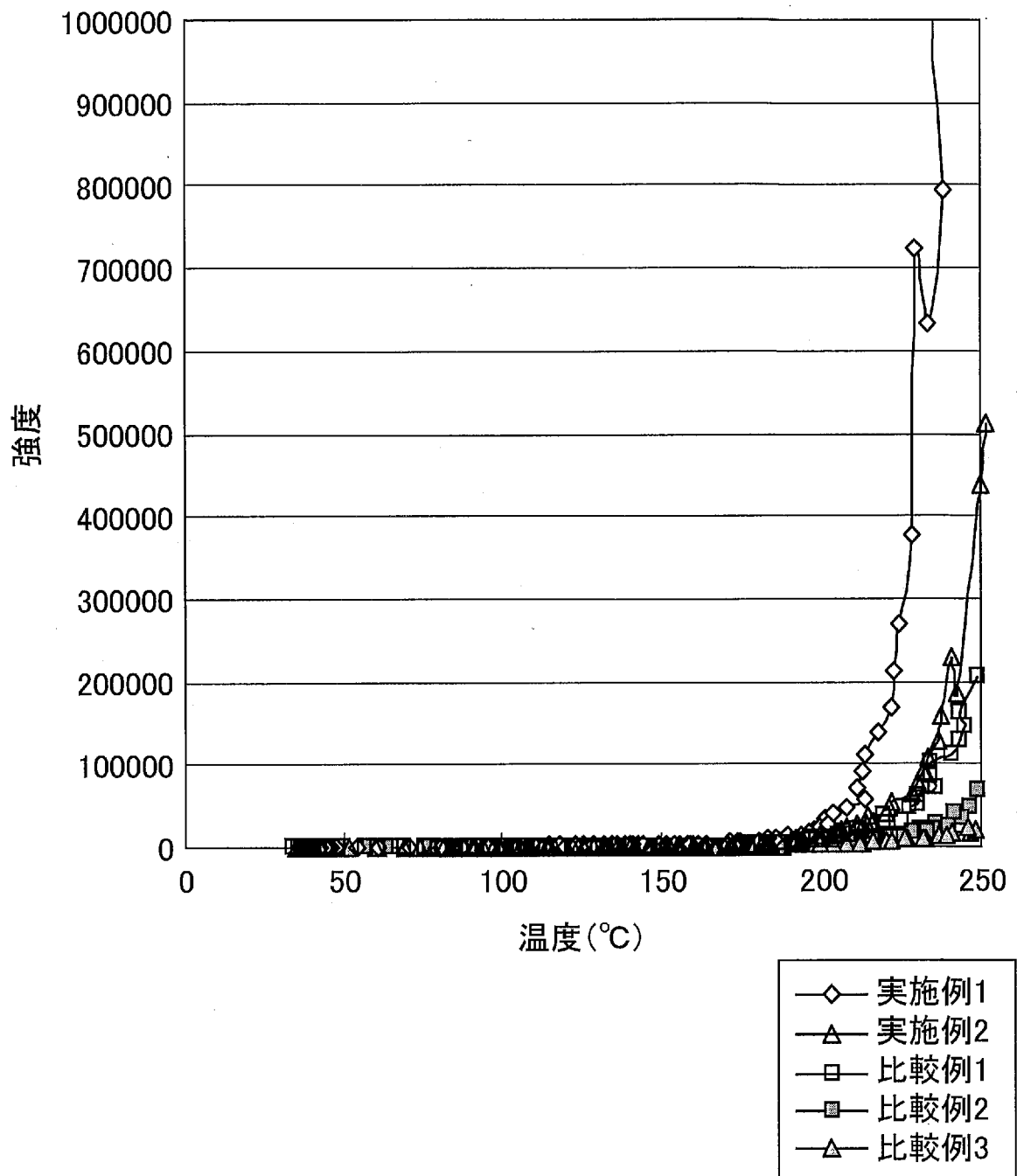
200℃以上の加熱を施すことにより発泡することを特徴とする接着剤組成物。

- [6] フィルム上に、請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の接着剤組成物を含有する接着剤層を備えることを特徴とする接着フィルム。

- [7] 基板に請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の接着剤組成物を塗布し、該接着剤組成物を乾燥させるためにプリバークするか、もしくは、基板に請求の範囲第6項に記載の接着フィルムを貼着することによって、上記基板上に接着剤層を形成した後、当該基板から上記接着剤層を剥離する方法であって、

該基板および該接着剤層を200℃以上で加熱する工程の後、該基板と該接着剤層との間に剥離液を浸透させる工程を行うことを特徴とする剥離方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J133/06(2006.01)i, C09J5/08(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J125/14(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)
C09J1/00-201/10

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-314453 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 November, 2005 (10.11.05), Claims 1, 3; Par. Nos. [0014], [0017], [0021] to [0022]; examples 1 to 8 & US 2005/0261433 A1 & CN 1690097 A & KR 2006045838 A	1-2, 5-6 3-4, 7
A	WO 2005/073811 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 11 August, 2005 (11.08.05), (Family: none)	1-7
P, A	JP 2007-119646 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 17 May, 2007 (17.05.07), (Family: none)	1-7

☐ 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
25 June, 2007 (25.06.07)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2007 (03.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J133/06(2006.01)i, C09J5/08(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J125/14(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. C09J1/00-201/10

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

CA (STN), REGISTRY (STN)

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 請求の範囲の番号
X A	JP 2005-314453 A（住友化学株式会社）2005.11.10 【請求項1】，【請求項3】，【0014】，【0017】，【0021】 - 【0022】， 実施例1-8 & US 2005/0261433 A1 & CN 1690097 A & KR 2006045838 A	1-2, 5-6 3-4, 7
A	WO 2005/073811 A1（東京応化工業株式会社）2005.08.11 （ファミリーなし）	1-7

☒ 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 5 . 0 6 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 0 7

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100-8915

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）

中野 孝一

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

3638

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 請求の範囲の番号
P, A	JP 2007-119646 A (東京応化工業株式会社) 2007.05.17 (ファミリーなし)	1-7