

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年5月3日 (03.05.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/049566 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/06 (2006.01) H01L 21/301 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
B24B 37/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/321080
- (22) 国際出願日: 2006年10月23日 (23.10.2006)
- (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 2005-315282
2005年10月28日 (28.10.2005) 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150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): 三隅 浩一 (MISUMI, Koichi) [JP/JP]; 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 宮城 賢 (MIYAGI, Ken) [JP/JP]; 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 宮成 淳 (MIYANARI, Atsushi) [JP/JP]; 〒2110012 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 Kanagawa (JP). 稲尾 吉浩 (INAO, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒2110012 神
- (74) 代理人: 正林 真之 (SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1700013 東京都豊島区東池袋1丁目25番8号 タカセビル本館 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, 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), ユーロピア (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, 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
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE FILM

(54) 発明の名称: 接着剤組成物および接着フィルム

(57) Abstract: An adhesive composition which is reduced in gas generation upon heating (has low hygroscopicity), has high alkali resistance, has heat resistance of 200°C or higher, and can be easily removed with a stripping liquid; and an adhesive film made with the adhesive composition. The adhesive composition is prepared using, at least as a major ingredient, an acrylic polymer produced from (a) styrene, (b) a (meth)acrylic ester monomer containing a cyclic skeleton, and (c) an alkyl (meth)acrylate monomer. The adhesive film has an adhesive composition layer formed from this adhesive composition.

(57) 要約: 加熱時に発生するガスが少なく(吸湿性が低く)、耐アルカリ性も高く、200°C以上の耐熱性があり、剥離液による剥離が容易な接着剤組成物および該接着剤組成物からなる接着フィルムを提供する。(a) スチレン、(b) 環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(c) (メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとからなるアクリル系ポリマーを少なくとも主成分として接着剤組成物を調製する。また、この接着剤組成物から接着フィルムの接着剤組成物層を形成する。

WO 2007/049566 A1

明 細 書

接着剤組成物および接着フィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、接着剤組成物に関し、特に、半導体ウェハー等の半導体製品や光学系製品等を研削等の精密加工する工程において、製品を保持および保護するために、製品にシートや保護基板を一時的に固定する接着剤組成物および接着フィルムに関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、光学産業や半導体産業等において、レンズなどの光学部品や半導体ウェハーなどの半導体製品を精密加工する際には、製品の表面保護や破損防止のために粘着シートが使用される。例えば、半導体チップの製造工程においては、高純度シリコン単結晶等をスライスしてウェハーとした後、ウェハー表面にIC等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、半導体ウェハーの厚さを100～600 μ m程度まで薄くし、所定の厚み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、半導体チップが製造されている。
- [0003] 前記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、研磨加工工程において、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、精製水により半導体ウェハー裏面を洗浄しながら研削処理を行っており、その時の洗浄水等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。そのために、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シートを貼着して研削作業することが行われている。また、ダイシング時には、ウェハー裏面に保護シートを貼り付けて、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。

[0004] このような精密加工用粘着シートとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PE T)、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(EV A)等の基材シートに、接着剤組成物から形成した粘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)。

[0005] また、保護テープの代わりに、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ー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、炭化珪素などの材料を用い、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ア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、10~100 μ mの厚さのフィルムとする構成と、接着剤組成物をスピコートし、乾燥させて20 μ m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)。

[0006] さらに、近年では、半導体素子が多層配線化されるのに伴って、回路が形成された半導体ウェハーの表面に接着剤組成物を用いて保護基板を接着し、半導体ウェハーの裏面を研磨し、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。この場合には、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る(特許文献6)。

[0007] 特許文献1:特開2003-173993号公報

特許文献2:特開2001-279208号公報

特許文献3:特開2003-292931号公報

特許文献4:特開2002-203821号公報

特許文献5:特開2001-77304号公報

特許文献6:特開昭61-158145号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1や特許文献2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、200°Cもの高温に対する耐性がなく、耐熱性が悪いという問題点がある。また、加熱によりガスが発生し接着不良となる。また、特許文献3に開示される保護テー

プの接着材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硬化して、剥離時に残渣物が残り、剥離不良が生じるという問題点がある。

[0009] 特許文献4や特許文献5に開示されるように、保護テープの代わりにアルミナ、窒化アルミニウム、窒化硼素、炭化珪素などを保護基板(サポートプレート)として用いれば、ハンドリングや搬送の自動化が可能になる。しかしながら、保護基板と半導体ウェハーとの接着に用いられる熱可塑性フィルムでは吸湿による脱ガスを防げず、接着不良となることがあった。

[0010] また、特許文献6に記載のプロセスでは、半導体ウェハーの研削ばかりでなく、エッチング液による鏡面化プロセスや真空環境下での金属膜形成プロセスが行われるため、保護基板と半導体ウェハーとを接着するための接着剤組成物に耐熱性、耐エッチング性、耐剥離性、耐クラック性が要求されるが、この特許文献6には、接着剤組成物の組成については全く開示されていない。

[0011] また、本発明者らの調査では、前記分野に好適と思われる接着剤組成物としては、アクリル系樹脂材料が、クラック耐性が良好であるので好ましいとされている。しかしながら、このような優れた特性を有するアクリル系材料を用いた接着剤組成物を用いても、以下のような新たな問題点が発生することが判明した。

[0012] (1)接着剤層と保護基板とを熱圧着した際、少なくとも接着剤層が吸湿した水分がガスとなって接着界面に泡状の剥がれを生み、接着不良となる。

(2)ウェハーがアルカリ性スラリーやアルカリ性現像液等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接触面が剥離、溶解、分散等により劣化してしまう。

(3)200℃以上の加熱後の接着剤層に、剥離液に不溶な物質が形成されてしまい、剥離が困難になる。

[0013] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、加熱時に発生するガスが少なく、耐アルカリ性も高く、200℃以上の耐熱性があり、剥離液による剥離が容易な接着剤組成物および接着フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0014] 本願の第1の発明に係る接着剤組成物は、(a)スチレン、(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(c)(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとからなるアクリル系ポリマーを主成分とすることを特徴とする。
- [0015] 本願の第2の発明に係る接着剤組成物は、本願の第1の発明に係る接着剤組成物において、(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーが少なくとも、環骨格上に置換基を有する環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー(b1)と、環骨格上に置換基を有さない環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー(b2)とからなることを特徴とする。
- [0016] 本願の第3の発明に係る接着剤組成物は、本願の第1または第2の発明に係る接着剤組成物において、前記アクリル系ポリマーのカルボキシ基濃度が1.0ミリモル/g以下であることを特徴とする。
- [0017] 本願の第4の発明に係る接着剤組成物は、本願の第1～第3のいずれかの発明に係る接着剤組成物において、半導体ウェハの精密加工用保護基板を半導体ウェハに接着するために用いられる半導体ウェハ精密加工用保護基板接着剤組成物であることを特徴とする。
- [0018] 本願の第5の発明に係る接着剤組成物は、本願の第4の発明に係る接着剤組成物において、前記保護基板を半導体ウェハから剥離するために用いられる剥離液が前記アクリル系ポリマーの溶解性パラメーター(SP値)と近似のSP値を有することを特徴とする。
- [0019] 本願の第6の発明に係る接着フィルムは、支持フィルム上に少なくとも本願の第1～第5のいずれかの発明に係る接着剤組成物から形成された接着剤組成物層を有することを特徴とする。
- [0020] 前記課題を解決するために、本発明にかかる接着剤組成物は、(a)スチレン、(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(c)(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとからなるアクリル系ポリマーを主成分とすることを特徴とする。
- [0021] 本発明の組成によれば、前記(a)スチレンの配合により耐熱性(200℃でも変質しない)を向上させることができる。(a)スチレン、(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(c)(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの総和100質量部に

対し、この(a)スチレンの配合量が30~90質量部であることが好ましい。30質量部以上であることで効果的な耐熱性が得られ、90質量部以下であることでクラック耐性の低下を抑制することができる。

[0022] 前記(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーの配合により、耐熱性の向上およびポリマー中のアクリル酸必要量を削減し、剥離液による良好な剥離性の確保が可能になる。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(プロピレングリコール・モノメチルエーテル・アセテート)や酢酸エチル、メチルエチルケトンを主成分とする剥離液が環境負荷や剥離性の点で好ましい。また、この(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーの配合によっても、耐熱性を向上することができる。(a)スチレン、(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(c)(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの総和100質量部に対し、この(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーの配合量が5~60質量部であることが好ましい。5質量部以上であることで効果的な耐熱性が得られ、60質量部以下であることで剥離性の低下を抑制することができる。

[0023] 前記(c)(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの配合により、接着剤層の柔軟性、クラック耐性を確保することができる。(a)スチレン、(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(c)(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの総和100質量部に対し、この(c)(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの配合量が10~60質量部であることが好ましい。10質量部以上であることで効果的な柔軟性・クラック耐性が得られ、60質量部以下であることで吸湿性および耐熱性の低下や剥離不良を抑制することができる。

[0024] 前記環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーは、(メタ)アクリル酸エステルから誘導されるモノマー単位であって、カルボキシル基の水素原子が環式基または環式基を有するアルキル基で置換されている構造を有する。または前記環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーは、(メタ)アクリル酸エステルから誘導されるモノマー単位であって、カルボキシル基の水素原子がアルキロール基で置換され、さらにアルキロール基の水素原子が環式基で置換されている構造を有する。

[0025] 環式基としては、ベンゼンやナフタレン、アントラセンから1個以上の水素原子を除

いた基などの芳香族性を持つ単環式基または多環式基の他、下記脂肪族環式基などを例示できる。環式基はその環骨格上に置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

- [0026] このような脂肪族環式基の具体例としては、例えば、モノシクロアルカン、ジシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。さらに具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、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ポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。特に、シクロヘキサン、ジシクロペンタンから1個以上の水素原子を除いた基(さらに置換基を有していてもよい)が好ましい。
- [0027] 環式基がその環骨格上に置換基を有する場合、該置換基の例としては、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、酸素原子(=O)等の極性基や、炭素数1~4の直鎖または分岐状の低級アルキル基が挙げられる。前記環骨格上に置換基を有する場合、前記極性基および/または前記低級アルキル基を有することが好ましい。極性基としては特に酸素原子(=O)が好ましい。
- [0028] 環式基を有するアルキル基としては上記環式基を有する炭素数が1~12のアルキル基が好ましい。このような環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしてはシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートなどが挙げられる。
- [0029] アルキロール基としては、炭素数が1~4のアルキロール基が好ましい。このような環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシプロピルアクリレートなどが挙げられる。
- [0030] 本特許請求の範囲および明細書における「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、化合物等を意味するものと定義する。「脂肪族環式基」は、芳香族性を持たない単環式基または多環式基であることを示す。この「脂肪族環式基」の置換基を除いた基本の環の構造は、炭素および水素からなる基(炭化水素基)であることに限定はされないが、炭化水素基であることが好ましい。また、「炭化水素基」は飽和または不飽和のいずれでもよいが、通常は飽和であることが好ましい。さらに多環式基が好ましい。

- [0031] 本発明の接着剤組成物は、前記(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーとして、少なくとも、環骨格上に置換基を有する環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー(b1)と、環骨格上に置換基を有さない環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー(b2)とからなる(b)成分を用いることができる。(b)成分として(b1)成分および(b2)成分を同時に含むことによって、より容易に耐熱性の維持と柔軟性の向上の両立が可能になる。
- [0032] 前記(c) (メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、アルキル基の炭素数が15～20のアクリル系長鎖アルキルエステルと、アルキル基の炭素数が1～14のアクリル系アルキルエステルとを意味する。
- [0033] 前記アルキル基の炭素数15～20の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ないしメタクリル酸の長鎖アルキルエステルを挙げることができる。なお、長鎖アルキル基は、分岐系のものであってもよい。
- [0034] 前記アルキル基の炭素数1～14のアクリル系アルキルエステルとしては、従来のアクリル系接着剤に用いられている公知のものが挙げられる。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、ラウリル基、トリデシル基などからなるアクリル酸ないし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。
- [0035] 本発明の接着剤組成物では、前記(a)、(b)、(c)成分からなるアクリル系ポリマーを得るに際しては、ポリマー中のカルボキシル基濃度は、1.0ミリモル/g以下となることが望ましい。カルボキシル基が1.0ミリモル/g以下であることで、吸湿性を抑え、カルボキシル基同士の水素結合が原因と思われる疑似架橋効果による粘着性の低下を抑えることができる。また、カルボキシル基濃度を低い値に抑えることにより、耐アルカリ性が向上することが確認された。したがって、アルカリ性を有する液体が接触しても接着剤層に劣化が生じるおそれがないため、さらに利用範囲の自由度を広げることができる。
- [0036] 本発明の接着剤組成物では、前記アクリル系ポリマーの分子量は、好ましくは5,0

00～500, 000であり、より好ましくは10, 000～100, 000である。これらの範囲にあれば、形成される接着剤層の柔軟性、クラック耐性がより効果的になる。

[0037] なお、本発明の接着剤組成物には、他の添加成分としてジメチルアクリルアミドなどのアクリルアミドやアクリロイルモルホリンなどのモルホリンを配合しても良い。これらの配合により、耐熱性と接着性の同時改善が期待できる。

[0038] 本発明の接着剤組成物には、本質的な特性を損なわない範囲で、さらに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、接着助剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

[0039] さらに、本発明の接着剤組成物は、粘度調整のため有機溶剤を適宜配合することができる。前記有機溶剤としては具体的には、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、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等の多価アルコール類およびその誘導体が好ましい。また、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。

[0040] 本発明の接着剤組成物は、特に、半導体ウェハの精密加工用保護基板を半導体ウェハに接着するために用いられる半導体ウェハ精密加工用保護基板接着

用接着剤組成物として使用することで、優れた効果を発揮する。しかし、一方において、保護テープの粘着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發揮することができる。

- [0041] 本発明の接着剤組成物は、剥離液を選択することにより、組成を変更し、要求耐熱性と剥離性とを確保している。すなわち、前記保護基板を半導体ウェハから剥離するために用いられる剥離液が前記アクリル系ポリマーの溶解性パラメーター (SP値; Solubility Parameter) と近似のSP値であることにより、より優れた剥離性を得ることができる。ここでいうSP値とは、凝集エネルギー密度 (Cohesive Energy Density : 1分子の単位面積当たりの蒸発エネルギー) を1/2乗したもので、単位体積当たりの極性の大きさを表す数値であり、公知のパラメーターである。本発明の接着剤組成物としてのアクリル系ポリマーのSP値は $8.8 \sim 9.3 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ が好ましく、 $8.9 \sim 9.2 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ がより好ましい。この範囲における剥離液としてはPGMEA (SP値9.2) が環境負荷、剥離性の点で特に好ましい。
- [0042] 例えば、特許第3688702号明細書に記載されるように、SP値は公知の方法で測定することができるが、Hildebrand、Small、Foy、Hansen、Krevelen、Fedors、Hoftyzerなどによる種々の公知の推算法によって推算することも可能である。その場合、多くは前記アクリル系ポリマーのSP値は、構成されるモノマーのSP値の加重平均として表される。
- [0043] 本発明の樹脂構成では(メタ)アクリル酸モノマーが存在しないので、カルボキシル基濃度を1.0ミリモル/g以下とすることができる。これにより、SP値を制御し、剥離液に応じた良好な溶解性を得ることができる。
- [0044] 以上述べてきたような本発明の接着剤組成物は用途に応じて、液状のまま被加工体の上に塗布して接着剤組成物層を形成する方法、前もって可撓性フィルム上に接着剤組成物層を形成、乾燥しておき、このフィルム(ドライフィルム)を被加工体に貼り付けて使用する方法(接着フィルム法)のいずれの方法も用いることができる。
- [0045] 次に、本発明の接着フィルムについて説明する。本発明の接着フィルムは、支持フィルム上に少なくとも本発明の接着剤組成物層を設けたものである。その使用にあたっては、接着剤組成物層上にさらに保護フィルムが被覆されている場合には、接着

剤組成物層から保護フィルムを剥離し、被加工体の上に露出した接着剤組成物層を重ねた後、接着剤組成物層から支持フィルムを剥離することによって、被加工体上に接着剤組成物層を容易に設けることができる。

[0046] 本発明の接着フィルムを使用することにより、被加工体の上に直接、接着剤組成物を塗布して接着剤組成物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層を形成することができる。

[0047] 本発明の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組成物層を支持フィルムから容易に剥離することができ、各層を保護基板やウェハー等の被処理面上に転写できる離型フィルムであれば特に限定なく使用でき、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、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。前記支持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されていることが好ましい。

[0048] 支持フィルム上に接着剤組成物層を形成するに際しては、本発明の接着剤組成物を調整し、アプリケーター、バーコーター、ワイヤーバーコーター、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膜厚が10～1000 μm となるよう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、かつ厚さの厚い膜が効率よく形成できるため好ましい。

[0049] 保護フィルムとしては、シリコン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、ポリエチレンフィルムなどが好適である。

[0050] 次に、本発明の接着フィルムの使用方法について説明する。まず、接着フィルムから保護フィルムを剥離し、被加工体の上に露出した接着剤組成物層を重ねて、支持フィルム上から加熱ローラを移動させることにより、接着剤組成物層を被加工体の表面に熱圧着させる。なお、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でロール状に巻き取って保存すれば再利用が可能である。

[0051] 本発明の接着剤組成物は、接着剤組成物として接着用途に用いられ、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半導体ウェハー精密加工用保護基板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、特開2005-191550号公報に記載の基板の貼り付け方法に対し好適に用いることができる。

[0052] 次に、本発明の接着剤組成物を用いる基板の貼り付け方法について説明する。本方法は詳しくは研削によって半導体ウェハーなどの基板を薄板化する工程に先立って、前記基板の回路形成面を保護基板(サポートプレート)に貼り付ける方法である。本方法により、半導体ウェハー等の基板を薄板化する際に、基板の割れや欠けが生じ難い。半導体ウェハーの回路(素子)形成面に接着剤組成物を塗布し、この接着剤組成物を予備乾燥させて流動性を低減させ、接着剤組成物層を形成する。予備乾燥工程の温度は200℃以下が好ましい。予備乾燥は例えばオープンを用いて80℃で5分間加熱する。接着剤組成物層の厚みは、半導体ウェハーの表面に形成した回路の凹凸に応じて決定する。接着剤組成物層を厚くするために、接着剤組成物の塗布と予備乾燥を複数回繰り返してもよい。この後、所定厚みの接着剤組成物層が形成された半導体ウェハーに保護基板を貼り付ける。半導体ウェハーなどの基板の回路形成面に接着剤組成物をスピコートで塗布すると、周縁部に一段高くなったビード部ができる場合がある。この場合には、当該接着剤組成物を予備乾燥する前に、ビード部を溶剤によって除去することもできる。予備乾燥することで接着剤組成物層の膜厚コントロールが容易に行うことができる。

[0053] 保護基板を前記接着剤層に押し付けて一体化し、この押し付けと同時に、または押し付けが終了した後に、前記接着剤層を乾燥させる。この乾燥工程の温度は300℃以下が好ましい。

[0054] 保護基板には、接着剤層に熱圧着するとき保護基板と接着剤層との間に気泡が残らないようにするため、または、剥離時に接着剤層と保護基板との間に剥離液を注入するために、厚み方向に多数の貫通孔が穿設されていてもよい。その際、予備乾燥では、押圧した際に前記貫通穴から接着剤が滲み出なくなるまで乾燥させることが好ましい。

[0055] 本発明の接着剤組成物であれば、前記予備乾燥工程の温度を200℃以下(40～200℃)、前記乾燥工程の温度を300℃以下(40～300℃)とすることができる。

[0056] 接着剤組成物を取り除くための剥離液としては、上記接着剤組成物に用いられる溶剤に加え、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、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、ジエチルエーテルやアニソールなどのエーテル類、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を使用してもよい。特にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートやエチルラクテートを主成分とする剥離液が環境負荷や剥離性の点で好ましい。

発明の効果

[0057] 以上説明したように、本発明にかかる接着剤組成物は、加熱時に発生するガスが少なく(吸湿性が低く)、耐アルカリ性も高く、200℃以上の耐熱性があり、剥離液による剥離が容易である。また、保護基板のみではなく、保護シートの粘着層として用いても加工対象に対する優れた保護特性、保持特性を發揮することができる。

図面の簡単な説明

[0058] [図1]実施例の塗膜のTDS測定結果のグラフを示す図である。

[図2]比較例の塗膜のTDS測定結果のグラフを示す図である。

発明を実施するための形態

[0059] 以下に、本発明にかか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、なんら本発明を限定するものではない。

実施例

[0060] (実施例1～11)

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽の付いたフラスコを窒素置換した後、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、溶剤の温度を80℃まで上昇させた。次に、この滴下槽に下記表1および2の各種モノマーをそれぞれ表1および2に示す配合比(質量部)で仕込み、全成分が溶解するまで攪拌した。その後、この溶液をフラスコ内に3時間均一滴下し、引き続き80℃で5時間重合を行った。その後、室温まで冷却し、本発明のアクリル系ポリマーを得た。

[0061] [表1]

(表1)

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
(c1)メタクリル酸メチル	2 5			1 5	1 5	2 0	1 5	1 5
(c2)メタクリル酸n-ブチル		3 0		1 5	1 5	1 5	1 5	1 5
(c3)アクリル酸エチル			3 5					
(a)スチレン	5 5	5 0	4 5	5 5	5 0	5 5	5 0	4 5
(b1)イソボルニルメタクリレート	2 0					1 0	1 0	1 5
(b2)ジシクロペンタニルメタクリレート		2 0					1 0	1 0
(b3)シクロヘキシルメタクリレート			2 0					
(b4)エチルシクロヘキシルメタクリレート				2 0				
(b5)フェノキシエチルアクリレート					2 0			

[0062] (比較例1~2)

攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽の付いたフラスコを窒素置換した後、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、溶剤の温度を80℃まで上昇させた。次に、この滴下槽に下表2の各種モノマーをそれぞれ表2に示す配合比(質量部)で仕込み、全成分が溶解するまで攪拌した。その後、この溶液をフラスコ内に3時間均一滴下し、引き続き80℃で5時間重合を行った。その後、室温まで冷却し、本発明のアクリル系ポリマーを得た。

[0063] [表2]

(表2)

実施例および比較例	9	1 0	1 1	1	2
(c1)メタクリル酸メチル	3 0		6	1 0	
(c2)メタクリル酸n-ブチル	3 0	1 5			2 0
(a)スチレン	2 5	2 5	9 0	4 5	3 0
(b1)イソボルニルメタクリレート	1 5	3 0	4	1 5	
(b2)ジシクロペンタニルメタクリレート		3 0			1 0
(b3)シクロヘキシルメタクリレート					1 0
(d1)メタクリル酸				3 0	
(d2)2-ヒドロキシエチルアクリレート					3 0

[0064] (評価)

前記各実施例1~11と各比較例1~2の各アクリル系ポリマー(接着剤組成物)を用

いて、下記の特性について評価した。

[0065] (塗布性)

6インチのシリコンウェハ上にスピナーを用いて、前記接着剤組成物を1000rpmにて25秒間塗布した後、4種類の加熱条件にてホットプレート上で加熱した。この4種類の加熱条件は、加熱時間は同じ3分間で、加熱温度が110℃、150℃、200℃であった。膜厚は15 μ mであった。形成されたフィルム面を目視で観察し、塗布性を下記の評価基準で判定した。

○:得られた塗膜はムラがなく均一である。

×:得られた塗膜にピンホールやはじき等のムラがある。

[0066] (柔軟性)

前記乾燥塗膜のクラックの有無を目視により観察し、膜厚が15 μ mおよび20 μ mでのクラックの有無で評価した。いずれも有りは×、膜厚15 μ mで無し20 μ mで有りは△、いずれも無しは○にて表示した。

[0067] (耐熱性)および(吸湿性)

前記実施例および比較例の各接着剤組成物をシリコンウェハ上に塗布し、それぞれの塗膜を50℃未満から250℃まで昇温し、膜からの脱ガス量を測定し、そのガス量により評価した。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、電子科学株式会社製のEMD-WA1000を使用した。耐熱性の評価は、200℃部位の強度(Intensity)が10000以下であり、残渣が金属顕微鏡で観察されない場合は○、10000以上であるが、残渣が金属顕微鏡で観察されない場合は△、10000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。一方の吸湿性の評価は、100℃部位の強度(Intensity)が10000以下である場合は○、10000以上である場合は×とした。貫通電極の形成などの際、接着剤は高温環境におかれるが、吸湿性が強ければ水分が気化し、接着不良となる。

[0068] 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°C~250°C

[0069] TDS装置による測定は、測定チャンバー内に塗膜を搬送し、1分後に測定を開始した。前記TDS測定結果のグラフを図1(実施例1)および図2(比較例1)に示した。なお、実施例2~11も0~200°Cの範囲において、図1と同様のグラフ形状を有していた。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 Multiplier Acceleration Voltage、一般的表記としてQ-mass(四重極子質量分析器)加速電圧、と標記される。

[0070] このグラフにより耐熱性および吸湿性の評価が可能な理由は、次のようである。すなわち、100°Cまでの放出ガスは水蒸気またはそれらの共沸ガスによるものであるもので、これらの数値が低いということは吸湿していないということが評価される。また、100°C以上の温度での放出ガスは、水蒸気またはそれらの共沸ガス以外、つまり大抵は樹脂により生じるガスであり、そのようなガスが少ないということは熱により分解作用を受けていないということが評価できる。特に200°C近辺(立ち上がり近辺)での放出ガスが低いということは、熱による分解に強いということが評価される。

[0071] (剥離性)

接着剤組成物に用いられたアクリル系ポリマーのSP値をトルートンの法則およびHildebrandの式を用いて推算した。なお、SP値とは、凝集エネルギー密度(cohesive energy density)、すなわち、1分子の単位体積当たりの蒸発エネルギーを1/2乗したもので、単位体積当たりの極性の大きさを示す数値である。

[0072] 前記評価項目の評価結果を下記表3(実施例)および表4(実施例および比較例)に示した。

[0073] [表3]

(表 3)

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○
吸湿性	○	○	○	○	○	○	○	○
剥離性 (S P 値)	9.0	9.0	9.1	9.0	9.1	9.0	9.0	8.9

[0074] [表4]

(表 4)

実施例および比較例	9	10	11	1	2
塗布性	○	○	○	○	○
柔軟性	○	○	△	○	○
耐熱性	△	△	○	×	×
吸湿性	○	○	○	×	×
剥離性 (S P 値)	8.9	8.6	9.2	9.7	9.5

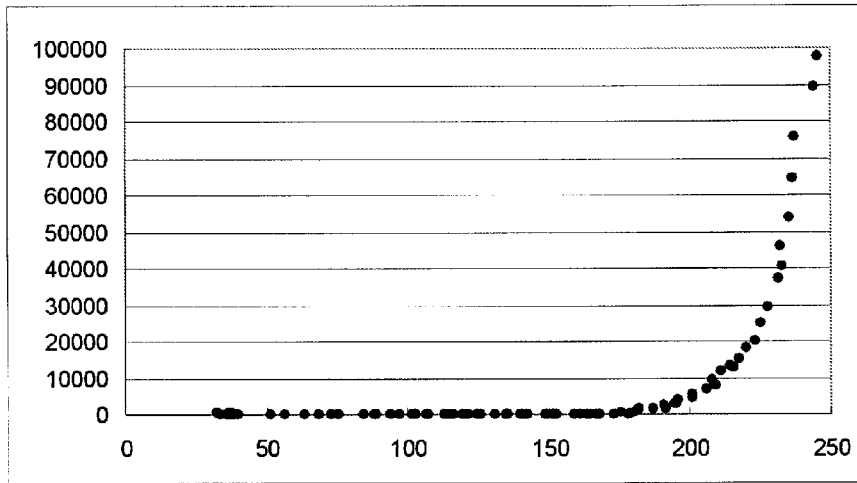
産業上の利用可能性

[0075] 以上説明したように、本発明にかかる接着剤組成物および接着フィルムは、加熱時に発生するガスが少なく(吸湿性が低く)、耐アルカリ性も高く、200℃以上の耐熱性があり、剥離液による剥離が容易である。また、保護基板のみではなく、保護シートの粘着層として用いても加工対象に対する優れた保護特性、保持特性を発揮することができる。

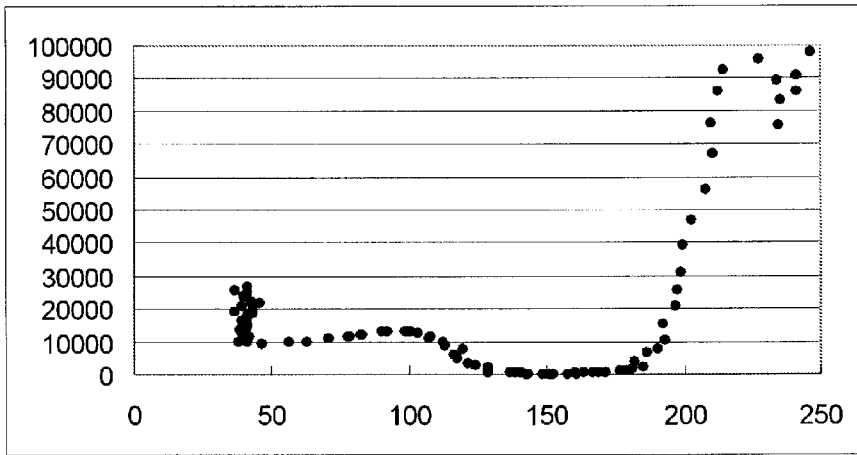
請求の範囲

- [1] (a) スチレン、(b) 環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(c) (メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとからなるアクリル系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] 前記(b)環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーが少なくとも、環骨格上に置換基を有する環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー(b1)と、環骨格上に置換基を有さない環式骨格含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー(b2)とからなることを特徴とする請求項1記載の接着剤組成物。
- [3] 前記アクリル系ポリマーのカルボキシル基濃度が1.0ミリモル/g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。
- [4] 半導体ウェハの精密加工用保護基板を半導体ウェハに接着するために用いられる、半導体ウェハ精密加工用保護基板接着用接着剤組成物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [5] 前記保護基板を半導体ウェハから剥離するために用いられる剥離液が前記アクリル系ポリマーの溶解性パラメーター(SP値)と近似のSP値を有することを特徴とする請求項4に記載の接着剤組成物。
- [6] 支持フィルム上に少なくとも請求項1～5のいずれか1項に記載の接着剤組成物から形成された接着剤組成物層を有することを特徴とする接着フィルム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/321080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J133/06(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, B24B37/04(2006.01)n, H01L21/301(2006.01)n, H01L21/304(2006.01)n

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)

C09J133/06-133/12, C09J7/02-7/04, B24B37/04, H01L21/301, 21/304

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 Y	JP 2002-206042 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 26 July, 2002 (26.07.02), Claims 1 to 3; Par. No. [0004]; examples 26 to 31 & US 2002/0091197 A1 & EP 1205498 A1	1-3,6 4-6
X Y	JP 11-148045 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 02 June, 1999 (02.06.99), Claims 1 to 2; Par. No. [0092]; preparation example 3 (Family: none)	1-3,6 4-6
Y	JP 2005-505943 A (Clariant International Ltd.), 24 February, 2005 (24.02.05), Claims 1, 6; Par. No. [0029]; tables 3 to 4 & WO 2003/033208 A1 & US 2003/0092246 A1 & US 2003/0190446 A1	4-6

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
08 November, 2006 (08.11.06)

Date of mailing of the international search report
21 November, 2006 (21.11.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/321080

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-256226 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Par. Nos. [0001], [0058]; example 1 (Family: none)	4-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09J133/06(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, B24B37/04(2006.01)n, H01L21/301(2006.01)n, H01L21/304(2006.01)n			
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 (IPC)) Int.Cl. C09J133/06-133/12, C09J7/02-7/04, B24B37/04, H01L21/301, 21/304			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 Y	JP 2002-206042 A (株式会社日本触媒) 2002.07.26 【請求項1】 - 【請求項3】 , 【0004】 , 実施例 26-31 & US 2002/0091197 A1 & EP 1205498 A1	1-3, 6 4-6	
X Y	JP 11-148045 A (関西ペイント株式会社) 1999.06.02 【請求項1】 - 【請求項2】 , 【0092】 , 製造例 3 (ファミリーなし)	1-3, 6 4-6	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 08.11.2006		国際調査報告の発送日 21.11.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 山本 昌広	4H 3638 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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
Y	JP 2005-505943 A (クラリアント・インターナショナル・リミテッド) 2005.02.24 【請求項1】 , 【請求項6】 , 【0029】 , 表3-4 & WO 2003/033208 A1 & US 2003/0092246 A1 & US 2003/0190446 A1	4-6
Y	JP 2002-256226 A (日本合成化学工業株式会社) 2002.09.11 【0001】 , 【0058】 , 実施例1 (ファミリーなし)	4-6