

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102432806 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 02

(21) 申请号 201110264300. 7

H01L 21/67(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 01

### (30) 优先权数据

2010-196250 2010. 09. 01 JP

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 土生刚志 浅井文辉 高桥智一  
井本荣一 岛崎雄太

(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.

C08G 18/67(2006. 01)

C09J 175/14(2006. 01)

C09J 7/02(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

### (54) 发明名称

粘弹性体及其制造方法

### (57) 摘要

本发明提供粘弹性体及其制造方法，其目的在于提供可用于半导体晶片保护用粘合片等的树脂材料，该半导体晶片保护用粘合片即使在将半导体晶片研磨至极薄的情况下、在进行大口径晶片的研磨的情况下也不会使半导体晶片产生弯曲（翘曲），而且对图案的追随性优异，不会因经时而从图案上浮起，研磨时的应力分散性良好，可抑制晶片破裂、晶片边缘缺损，在剥离时不会发生层间剥离，不会在晶片表面残留粘合剂残渣。一种粘弹性体，其含有通过1分子中具有能与聚氨酯聚合物形成氨基甲酸酯键的官能团和能与（甲基）丙烯酰基共聚的活性碳碳双键的单体形成的聚氨酯聚合物与丙烯酸聚合物的共聚物。

1. 一种粘弹性体，其含有通过 1 分子中具有能与聚氨酯聚合物形成氨基甲酸酯键的官能团和能与（甲基）丙烯酰基共聚的活性碳碳双键的单体形成的聚氨酯聚合物与丙烯酸聚合物的共聚物。
2. 根据权利要求 1 所述的粘弹性体，其用于半导体晶片的加工。
3. 一种粘弹性体的制造方法，所述粘弹性体含有使末端具有乙烯基的聚氨酯聚合物与丙烯酸系单体聚合而形成的聚氨酯聚合物与丙烯酸聚合物的共聚物。

## 粘弹性体及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有聚氨酯聚合物与丙烯酸聚合物的共聚物的粘弹性体及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,由于各种电子设备的小型化、IC 卡的普及,希望半导体晶片等电子部件进一步薄型化。因此,产生了将目前厚度为 350 μm 左右的半导体晶片薄化至厚度约 30 μm 以下的需要。另外,为了提高生产率而对晶片的进一步大口径化进行了研究。

[0003] 通常,在半导体晶片的制造中,在晶片的表面形成电路图案之后用研磨机等对晶片的背面进行研磨直至达到规定厚度。此时,为了保护晶片的表面,通常在将粘合片贴合在晶片表面之后进行背面研磨。另外,将晶片加工成薄型之后,有时以晶片表面贴合有粘合片的状态输送至下一工序。

[0004] 然而,在用粘合片保护晶片的表面的状态下进行背面研磨至极薄时,研磨后的晶片容易产生翘曲。产生了翘曲的晶片具有在输送中、粘合片的剥离中会破裂的问题。可认为,如果通过研磨贴合有粘合片的晶片的背面而使粘合片的残余应力大于晶片的强度,则会由要抵消残余应力的力使晶片产生翘曲。

[0005] 可认为该研磨后的晶片的翘曲受残留在粘合片中的残余应力的影响大。可认为,对于由基材和粘合剂构成的粘合片,该残余应力主要产生在将粘合剂涂覆于基材或者将基材与粘合剂层贴合的制造工序中以及将粘合片贴附于晶片时的工序中,如果将贴合有存在残余应力的粘合片的晶片研磨至极薄,则粘合片的残余应力会大于晶片的强度,会由要抵消该残余应力的力使晶片产生翘曲。另外,因此,为了减小该残余应力提出了对粘合片的构成进行各种改良而不使残余应力产生的技术方案。例如专利文献 1 中提出了一种由基材膜和粘合剂层构成的半导体晶片保护用粘合片,其基材膜的拉伸模量为 0.6GPa。

[0006] 另外,专利文献 2 中提出了一种由基材和在其上形成的粘合剂层构成的半导体晶片加工用粘合片,其在粘合片的拉伸试验中在伸长率 10% 下的 1 分钟后的应力松弛率为 40% 以上。

[0007] 通常,贴合在半导体晶片表面的粘合片由基材层与粘合剂层的构成来形成。这种粘合片在制造工序中通过在基材上直接涂覆粘合剂并贴合隔离膜来制造,或者通过在隔离膜上涂覆粘合剂并与基材贴合来制造,此时需要以使基材和隔离膜不松弛的程度的张力进行拉伸,因此在贴合时必然会产生应力。

[0008] 另外,在贴合于晶片的表面时使用贴合机,以使晶片的表面朝上的方式将晶片载置在贴合台上,在粘合剂层朝下的状态下一边拉伸以使其沿贴合方向不松弛一边将粘合片供给至晶片上。如此使粘合片的粘合剂层与晶片的表面相对,通过压辊等挤压手段从粘合片的基材侧起沿贴合方向逐步压合来贴合。

[0009] 此时,粘合片也受到沿贴合方向拉伸粘合片的力以及将粘合片压合在晶片上的力,因此将粘合片贴合于晶片时,这些力会成为残余应力而残留在粘合片中。

[0010] 事实上,关于如上述专利文献中记载的这些粘合片的各种特性,在将半导体晶片研磨至极薄时、或者在进行大口径晶片的研磨时,作为抑制研磨后的晶片的翘曲的粘合片并不一定是最合适的,因此,希望提供能够更进一步抑制研磨后的晶片翘曲的半导体晶片保护用粘合片。

[0011] 另外,随着近年来晶片研磨厚度的极薄化,还希望不产生由研磨时的应力引起的晶片破裂、晶片边缘部的缺损;在研磨后必须将粘合片从晶片上剥离,还希望此时在晶片表面的电路图案上不存在如粘合剂残留这样的污染。

[0012] 进而,在切割时,在为了固定晶片而使用了两层以上的粘合片的情况下,由于切刀的力等在这些层的界面发生变化,使得粘合剂层的微小的块附着于切刀、粘合片,产生所谓的结块。而且,这些块有时还会附着于粘合片表面,成为晶片破裂的原因。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献 1 :日本特开 2000-212524 号公报

[0016] 专利文献 2 :日本特开 2000-150432 号公报

## 发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 本发明的目的在于提供含有聚氨酯聚合物与丙烯酸聚合物的共聚物的粘弹性体及其制造方法,其可用于即使在将半导体晶片研磨至极薄的情况下、在进行大口径晶片的研磨的情况下也不会使半导体晶片产生翘曲、而且对图案的追随性优异、不会因经时而从图案上浮起、研磨时的应力分散性良好、可抑制晶片破裂、晶片边缘缺损、在剥离时不会发生层间剥离、不会在晶片表面残留粘弹性体的残渣、而且在切断时不会产生由粘弹性体构成的所谓的结块的、半导体晶片用等。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 为了解决上述问题,本发明人对粘弹性体的树脂反复进行研究,结果发现,需要采用以下技术方案。

[0021] 1. 一种粘弹性体,其含有通过 1 分子中具有能与聚氨酯聚合物形成氨基甲酸酯键的官能团和能与(甲基)丙烯酰基共聚的活性碳碳双键的单体形成的聚氨酯聚合物与丙烯酸聚合物的共聚物。

[0022] 2. 根据第 1 项所述的粘弹性体,其用于半导体晶片的加工。

[0023] 3. 一种粘弹性体的制造方法,所述粘弹性体含有使末端具有乙烯基的聚氨酯聚合物与丙烯酸系单体聚合而形成的聚氨酯聚合物与丙烯酸聚合物的共聚物。

## 具体实施方式

[0024] 本发明的粘弹性体及其制造方法的整体构成

[0025] 本发明是采用上述技术方案而得到的、含有聚氨酯聚合物与丙烯酸聚合物的共聚物的粘弹性体及其制造方法。

[0026] 在这里,本发明的粘弹性体可以形成由具有只有粘弹性体的层的单层构成的粘弹性体片,在该情况下,其具备该粘弹性体片整体不具有残余应力的性质。

[0027] 由于该粘弹性体片是可缓和应力的粘弹性体片,因此在粘弹性体片的制造工序、片贴合工序时产生的残余应力也变得非常小。因此,与使用两层以上的粘合片的情况不同,使用这种粘弹性体片例如来固定半导体晶片、进行其背面研磨时,可以减小研磨后的晶片的翘曲。

[0028] 进而,制作由单层构成的粘弹性体片,在将该片用作半导体晶片固定、或者表面保护用的片时,在切断该片时可以不切断由硬度、伸长率等不同的两层以上构成的片。因此,切刀可以以相同的力和相同的应力沿粘弹性体片的层方向移动来切断粘弹性体片。

[0029] 因此,可以防止如切断两层以上的片时那样由于刀的力等在层的界面变化而使得粘弹性体的微小的块附着于刀、粘弹性体片的、所谓的结块的产生。因此,不会由于附着有结块的刀、粘弹性体片使得在接下来的工序中难以切断晶片、粘弹性体片。

[0030] 利用了本发明的粘弹性体的、不存在基材层的单层的粘弹性体片是以聚氨酯聚合物和丙烯酸系聚合物为主剂的粘弹性体片。粘弹性体片为由含有通过1分子中具有能与聚氨酯聚合物形成氨基甲酸酯键的官能团和能与(甲基)丙烯酰基共聚的活性碳碳双键的单体形成的聚氨酯聚合物与丙烯酸聚合物的共聚物的粘弹性体的单层构成的类型时,不会产生在通常的粘合片制造工序中可见到的基材制膜时的拉伸工序、将粘合剂直印或转印到基材上后的贴合时的制造工序的残余应力,在将晶片研磨至极薄时,如上所述可以降低晶片的翘曲。

[0031] 另外,在半导体晶片背面研磨后将由单层构成的粘弹性体片从半导体晶片上剥离时,不存在基材等的层与粘弹性体层之间的界面,因此具有如下效果:消除在剥离时在基材和粘弹性体的层间发生剥离而在图案面产生残胶的风险。

[0032] 作为得到本发明的含有丙烯酸聚氨酯树脂的粘弹性体的方法,可以将聚氨酯聚合物溶解在丙烯酸系单体中、将其聚合而形成丙烯酸类树脂与聚氨酯树脂的共混物,也可以预先在聚氨酯聚合物中导入不饱和键、由该不饱和键与丙烯酸单体反应而得到丙烯酸与聚氨酯聚合物的共聚物。

[0033] 如上所述,对于使用了本发明的粘弹性体的粘弹性体片,制造工序中的粘弹性体片中残留的应力基本消失,而在利用粘弹性体片所具有的粘合性来贴附于晶片时,应力会残留。

[0034] 而且,由于其由单层构成、不具有基材层,因此考虑到对图案的追随性,理想的是,在伸长10%时应力松弛率为40%以上。通过使应力松弛率为40%以上,还可以抑制由贴附时的应力的影响引起的晶片翘曲。

[0035] 另外,通常的粘合剂的拉伸模量基本均为1MPa以下,而应力松弛率为约40%以下、较小,在贴附于晶片图案后在经时中倾向于从所追随的图案上浮起。然而,由单层构成、伸长10%时的应力松弛率为40%以上的粘弹性体片在经时中的浮起变小。

[0036] 使用了本发明的粘弹性体的、由单层构成的粘弹性体片的厚度优选为5μm~1000μm,更优选为10μm~500μm,进一步优选为30μm~250μm。

[0037] 在单层的粘弹性体片的厚度在这种范围内时,可以在半导体晶片背面研磨时充分保护其表面。在单层的粘弹性体片小于5μm时,无法在晶片表面有小的凹凸的情况下都追随、保护,有可能在研磨时破裂。另外,在贴附后的带切削性能和在装置中的操作性方面,单层的粘弹性体片超过1000μm的情况是不优选的。

[0038] 使用本发明的粘弹性体的粘弹性体片的两面的粘合力可以相同也可以不同。在为相同的粘合力时,可以用于切割用的保护片、为在粘弹性体片的两面的粘合力会出现差异的对象物的情况等。

[0039] 为了使前述粘弹性体片的两面的粘合力不同,可以使单面的粘性消失、仅对该面进行非粘化处理。作为该处理的方法,特别优选的是,仅在单面的表面形成凹凸、或通过实施使二氧化硅颗粒等附着的表面处理来降低粘合力的方法。

[0040] 在为由单层构成的前述粘弹性体片的情况下,如果不对单面进行非粘化处理,则有在半导体晶片的输送时紧贴而贴附在输送臂、工作台上的担忧,因此,理想的是,对该粘弹性体片的单面进行非粘化处理以使这种半导体晶片保护用粘弹性体片不贴附、在半导体晶片背面研磨工序和研磨后均可以输送。

[0041] 使用本发明的粘弹性体的半导体晶片保护用粘弹性体片可以用如下形式仅将单面非粘化或者弱粘化:在厚度精度良好的隔离膜(特别是PET隔离膜等)上普通地涂覆紫外线固化型预聚物,例如在用凹凸隔离膜覆盖的状态下对涂覆面照射紫外线,从而将凹凸隔离膜的凹凸转印至粘弹性体片单面。

[0042] 另外,可以通过对粘弹性体片的单面进行氟化处理等来使该面弱粘化或者非粘化。

#### [0043] 粘合性

[0044] 粘合性通过适当组合作为粘弹性体的基础聚合物的组成、交联剂的种类、配混比等来调整。例如通过控制基础聚合物的Tg、交联密度,可以控制所得粘弹性体片的初始弹性模量、粘合力。

[0045] 作为使用了本发明的粘弹性体的粘弹性体片,例如可以使用紫外线固化型的粘弹性体片。其中,从与半导体晶片的粘接性、剥离后的半导体晶片的利用超纯水、乙醇等有机溶剂的洗净性等观点来看,优选以聚氨酯聚合物和乙烯基系聚合物为有效成分。

[0046] 通过适当选择聚氨酯聚合物的组成、乙烯基系聚合物的种类、组成、聚氨酯聚合物与乙烯基系聚合物的配混比等,另外,通过进一步适当组合交联剂等,可以得到具有各种特性的粘弹性体片。

[0047] 其中,为了发挥再剥离性所需的适当的粘合力并且减小残余应力,使丙烯酸聚氨酯树脂中的聚氨酯聚合物为10~90重量%、优选为30~60重量%、更优选为40重量%,使丙烯酸系单体为10~90重量%、优选为40~70重量%、更优选为60重量%。

[0048] 在本发明中,粘弹性体片例如可以通过在聚氨酯聚合物的存在下对乙烯基系单体进行溶液聚合、乳液聚合而得到。构成粘弹性体片的乙烯基系聚合物优选为丙烯酸系聚合物,在该情况下,通过对丙烯酸系单体进行溶液聚合等而得到由丙烯酸聚氨酯树脂构成的材料。

[0049] 使用了本发明的粘弹性体的粘弹性体片可以如下形成:将属于自由基聚合性单体的乙烯基系单体作为稀释剂,在该自由基聚合性单体中形成聚氨酯聚合物,将含有自由基聚合性单体和聚氨酯聚合物作为主要成分的混合物涂布于隔离膜,照射辐射线使其固化,从而形成。在这里,作为自由基聚合性单体,可使用能进行自由基聚合的具有不饱和双键的物质,可使用乙烯基系单体等,从反应性的观点来看,优选丙烯酸系单体。

[0050] 具体而言,(a)使多元醇与二异氰酸酯反应来合成聚氨酯聚合物,然后将该反应生

成物溶解在丙烯酸系单体中并进行粘度调整,将其涂覆于第一薄膜,然后使用低压汞灯等使其固化,从而也可以得到聚氨酯-丙烯酸复合材料。而且,也可以通过使该聚氨酯聚合物形成末端具有乙烯基的聚合物来与丙烯酸系单体共聚。

[0051] 另外,(b) 将多元醇溶解在丙烯酸系单体中,然后使其与二异氰酸酯反应来合成聚氨酯聚合物并进行粘度调整,将其涂覆于第一薄膜,然后使用低压汞灯等使其固化,从而可以得到聚氨酯-丙烯酸复合材料。此时,例如如果通过添加含羟基的乙烯基系单体来预先进行末端具有乙烯基的聚氨酯聚合物的合成等,则其乙烯基可以与丙烯酸系单体共聚。

[0052] 在这些方法中,可以将丙烯酸系单体一次性地添加到聚氨酯合成中,也可以分成几次添加。另外,也可以在将二异氰酸酯溶解在丙烯酸系单体中之后使其与多元醇反应。

[0053] 在这里,根据(a) 的方法,具有以下缺点:多元醇与二异氰酸酯的反应所生成的聚氨酯的分子量变高时,会难以溶解在丙烯酸系单体中,因此聚氨酯的分子量必然会受到限定。

[0054] 另一方面,根据(b) 的方法,分子量不受限定,还可以生成高分子量的聚氨酯,因此可以将最终得到的聚氨酯的分子量设计成任意大小。

[0055] 另外,(c) 将预先另行制备的聚氨酯聚合物溶解在丙烯酸系单体中,将其涂覆于第一薄膜,然后使用低压汞灯等使其固化,从而也可以得到聚氨酯-丙烯酸树脂材料。

#### [0056] 丙烯酸系单体

[0057] 作为本发明中优选使用的丙烯酸系单体,例如可列举出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。

[0058] 可以与这些酯一起使用马来酸、衣康酸等具有羧基的单体,丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-6-羟己酯等具有羟基的单体。

[0059] 另外,也可以共聚醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸的单酯或二酯及其衍生物、N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、丙烯酸-2-羟丙酯、丙烯酰吗啉、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、酰亚胺丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯烷酮、低聚酯丙烯酸酯、 $\epsilon$ -己内酯丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、甲氧基化环十二碳三烯丙烯酸酯、丙烯酸甲氧基乙酯等单体。此外,这些共聚的单体的种类、用量考虑粘弹性体的特性等来适当决定。

[0060] 在本发明中,根据需要,可以在不损害特性的范围内添加其他多官能单体。作为多官能单体,可列举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯等,特别优选为三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。这些单体也包括在本发明的自由基聚合性单体内。

[0061] 这些自由基聚合性单体考虑与聚氨酯的相容性、辐射线等的光固化时的聚合性、

所得高分子量体的特性来适当决定种类、组合、用量等。

[0062] 聚氨酯聚合物

[0063] 聚氨酯聚合物通过使多元醇与多异氰酸酯反应而得到。异氰酸酯与多元醇的羟基的反应可以使用催化剂。例如可以使用二月桂酸二丁基锡、辛酸锡、1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷等聚氨酯反应中通常使用的催化剂。

[0064] 作为多元醇，理想的是1分子中具有2个或2个以上的羟基。作为低分子量的多元醇，可列举出乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇等二元醇，三羟甲基丙烷、甘油等三元醇，或季戊四醇等四元醇等。

[0065] 另外，作为高分子量的多元醇，可列举出将环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃等加成聚合而得到的聚醚多元醇，或者由上述二元醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等醇与己二酸、壬二酸、癸二酸等二元羧酸的缩聚物构成的聚酯多元醇，丙烯酸多元醇酯，碳酸酯多元醇，环氧多元醇，己内酯多元醇等。在这些当中，优选聚醚多元醇、聚酯多元醇。

[0066] 作为丙烯酸多元醇酯，可列举出(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等具有羟基的单体的共聚物，此外可列举出含羟基物质与丙烯酸系单体的共聚物等。作为环氧多元醇，有胺改性环氧树脂等。这些多元醇类可以单独使用或组合使用。在需要强度的情况下，导入由三元醇形成的交联结构、或增加由低分子量二元醇形成的氨基甲酸酯硬链段的量是有效的。在重视伸长率的情况下，优选单独使用分子量大的二元醇。另外，聚醚多元醇一般廉价且耐水性良好，聚酯多元醇的强度高。在本发明中，根据用途、目的，可以自由选择多元醇的种类、量，另外，也可以从所涂布的薄膜的特性、与异氰酸酯的反应性、与丙烯酸的相容性等观点来适当选择多元醇的种类、分子量、用量。

[0067] 作为多异氰酸酯，可列举出芳香族、脂肪族、脂环族的二异氰酸酯、这些二异氰酸酯的二聚物、三聚物等。作为芳香族、脂肪族、脂环族的二异氰酸酯，可列举出甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、1,4-二异氰酸丁酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4-二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、甲基环己烷二异氰酸酯、间四甲基苯二甲基二异氰酸酯等。另外，可使用它们的二聚物、三聚物，多苯基甲烷多异氰酸酯。作为三聚物，可列举出异氰脲酸酯型、缩二脲型、脲基甲酸酯型等，可以适当使用。

[0068] 这些多异氰酸酯类可以单独使用或组合使用。从聚氨酯反应性、与丙烯酸的相容性等观点来适当选择多异氰酸酯的种类、组合等即可。

[0069] 在本发明中，聚氨酯聚合物优选使用选自由六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、氢化甲苯二异氰酸酯(HTDI)、氢化4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和氢化苯二甲基二异氰酸酯(HXDI)组成的组中的至少一种二异氰酸酯来形成。

[0070] 在上述聚氨酯聚合物中，可以添加含羟基的丙烯酸单体。通过添加含羟基的丙烯酸单体，可以将(甲基)丙烯酰基导入聚氨酯预聚物的分子末端，赋予与丙烯酸系单体的共聚性，提高聚氨酯成分与丙烯酸成分的相容性，还可以谋求提高断裂强度等S-S特性。作为含羟基的丙烯酸单体，可使用(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯

酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟己酯等。相对于 100 重量份聚氨酯聚合物，含羟基的丙烯酸单体的用量优选为 0.1 ~ 10 重量份，进一步优选为 1 ~ 5 重量份。

[0071] 如此得到的聚氨酯丙烯酸树脂不是聚氨酯树脂与丙烯酸类树脂的共混物，而是通过在丙烯酸类树脂的主链共聚聚氨酯聚合物末端的(甲基)丙烯酰基而一体化的聚合物。

[0072] 在本发明中，对用于形成聚氨酯聚合物的多元醇成分和多异氰酸酯成分的用量没有特别限定，例如，多元醇成分的用量相对于多异氰酸酯成分按 NCO/OH(当量比)计优选为 0.8 以上，进一步优选为 0.8 以上且 3.0 以下。如果 NCO/OH 小于 0.8，则无法将聚氨酯聚合物的分子链长充分延长，粘弹性体片的强度、伸长率容易降低。另外，如果 NCO/OH 为 3.0 以下，则可以充分确保柔软性。

#### [0073] 可在粘弹性体中添加的添加剂

[0074] 在构成粘弹性体片的粘弹性体层中，根据需要，可以在不损害本发明的效果的范围内添加通常使用的树脂用添加剂，例如紫外线吸收剂、防老剂、填充剂、颜料、着色剂、阻燃剂、抗静电剂等。这些添加剂根据其种类来以通常的量使用。

[0075] 这些添加剂可以在多异氰酸酯与多元醇的聚合反应前预先添加，也可以在使聚氨酯聚合物与反应性单体聚合之前添加。另外，为了调整涂覆时的粘度，可以添加少量的溶剂。作为溶剂，可以从通常使用的溶剂中适当选择，例如可列举出醋酸乙酯、甲苯、氯仿、二甲基甲酰胺等。

#### [0076] 粘弹性体片的制造

[0077] 在本发明中，如上所述，例如可以如下形成粘弹性体片：在自由基聚合性单体中进行多元醇与异氰酸酯的反应，将聚氨酯聚合物与自由基聚合性单体的混合物涂布于隔离膜，根据光聚合引发剂的种类等来照射  $\alpha$  射线、 $\beta$  射线、 $\gamma$  射线、中子射线、电子射线等电离辐射线、紫外线等辐射线、可见光等，从而由光固化而成的粘弹性体形成粘弹性体片。

[0078] 此时，为了避免由氧导致的阻聚，可以在涂布在隔离膜的聚氨酯聚合物与自由基聚合性单体的混合物上载置进行过剥离处理的片来阻断氧，也可以将基材放到填充有惰性气体的容器内来降低氧气浓度。在本发明中，辐射线等的种类、照射所使用的灯的种类等可以适当选择，可以使用荧光化学灯、黑光灯、杀菌灯等低压灯，金属卤化物灯、高压汞灯等高压灯等。紫外线等的照射量可以根据所要求的薄膜的特性来任意设定。

[0079] 一般而言，紫外线的照射量为 100 ~ 5000mJ/cm<sup>2</sup>，优选为 1000 ~ 4000mJ/cm<sup>2</sup>，进一步优选为 2000 ~ 3000mJ/cm<sup>2</sup>。紫外线的照射量少于 100mJ/cm<sup>2</sup> 时，有时得不到充分的聚合率，多于 5000mJ/cm<sup>2</sup> 时，有时会成为劣化的原因。

[0080] 另外，对照射紫外线时的温度并没有特别限定，可以任意设定，而温度过高时，容易发生由聚合热引起的终止反应，容易成为特性降低的原因，因此通常为 70℃以下，优选为 50℃以下，进一步优选为 30℃以下。

[0081] 以聚氨酯聚合物和自由基聚合性单体为主要成分的混合物中含有光聚合引发剂。作为光聚合引发剂，优选使用苯偶姻甲醚、苯偶姻异丙醚等苯偶姻醚，茴香醚甲醚等取代苯偶姻醚，2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮等取代苯乙酮，1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-2-羟基苯丙酮等取代  $\alpha$ -酮醇，2-萘磺酰氯等芳香族磺酰氯，1-苯基-1,1-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)肟等光活性肟。

[0082] 在本发明中，特别理想的是使用分子内具有羟基的光聚合引发剂。在使多元醇与

多异氰酸酯反应来形成聚氨酯聚合物时,通过使分子内具有羟基的光聚合引发剂共存,可以使光聚合引发剂引入到聚氨酯聚合物中。由此,可以在照射辐射线使其固化时生成聚氨酯-丙烯酸的嵌段聚合物。推测通过该效果可以提高伸长率和强度。

[0083] 另外,粘弹性体片中可以配混热膨胀性微粒。热发泡性微粒通过由热引起的热膨胀性微粒的发泡而使粘接面积减小、变得容易剥离,热膨胀性微粒的平均粒径优选为 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 左右,更优选为 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ ,特别优选为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右。作为热膨胀性微粒,可以没有特别限制地使用在加热下膨胀的材料,例如可以使用如下得到的热膨胀性微胶囊:通过原位聚合法等,使用偏二氯乙烯、丙烯腈等的共聚物的壳壁,将如丁烷、丙烷、戊烷等这样的低沸点的适合的气体发泡性成分胶囊化而得到。热膨胀性微胶囊还具有与上述粘弹性体的分散混合性优异等优点。作为热膨胀性微胶囊的市售产品,例如可列举出Microsphere(商品名:松本油脂公司制造)等。

[0084] 对于热膨胀性微粒(热膨胀性微胶囊)相对于上述粘弹性体片的配混量,可以根据上述粘弹性体片的种类来适当决定能降低粘弹性体的粘合力的量,一般而言,相对于100重量份基础聚合物为1重量份~100重量份左右,优选为5重量份~50重量份,进一步优选为10重量份~40重量份。

[0085] 本发明的粘弹性体片的厚度可以根据目的等来适当选择。特别是在用于加工精密部件的情况下,粘弹性体片优选为 $10 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $50 \sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 左右,在为其他薄膜的情况下优选为 $10 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $30 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

#### [0086] 由本发明的粘弹性体形成的粘弹性体片的使用方法

[0087] 由本发明的粘弹性体形成的粘弹性体片例如在加工半导体晶片等制品时按照常法来使用。可以在对半导体晶片的背面进行研磨加工时保护该半导体晶片表面并且可以作为用于固定夹具的保护片,或者也可以在切割时粘贴在半导体晶片背面以将半导体晶片等的背面固定在基板上的用途等中使用。

[0088] 在这里,给出在对半导体晶片的背面进行研磨加工时使用的例子。首先,以使IC电路等图案面朝上的方式将半导体晶片载置在工作台上,在其图案面上重叠本发明的粘弹性体片,通过压辊等挤压手段来边挤压边贴附。

[0089] 或者,也可以在可加压的容器(例如高压釜)内放置如上所述将半导体晶片和粘弹性体片重叠而成的片之后将容器内加压来将半导体晶片与粘弹性体片粘贴,也可以并用挤压手段。另外,可以在真空室内将半导体晶片与粘弹性体片粘贴,也可以通过以粘弹性体片的熔点以下的温度加热来粘贴。

[0090] 作为半导体晶片的背面研磨加工方法,可以采用通常的研磨方法。例如,使用研磨机(背面研磨)、CMP(Chemical Mechanical Polishing,化学机械抛光)用垫等作为用于研磨的加工机,对如上所述贴附了粘弹性体片的半导体晶片的背面进行研磨直至达到所期望的厚度。

[0091] 对于由本发明的粘弹性体形成的粘弹性体片所使用的隔离膜,需要用于保护与被粘物的贴附面的隔离膜,以及视情况而定的用于通过将凹凸转印至背面来将其非粘化的、具有凹凸的隔离膜。作为这些隔离膜的构成材料,可列举出纸、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等的合成树脂薄膜等。为了提高从粘弹性体层的剥离性,根据需要,可以对隔离膜的表面进行有机硅处理、长链烷基处理、氟处理等脱模处理。隔离膜的厚度优选为

10 μm ~ 200 μm, 更优选为 25 μm ~ 100 μm。另外, 隔离膜的厚度精度优选为 ±2 μm 以下。

[0092] 由本发明的粘弹性体形成的粘弹性体片与晶片的贴合也可以如下进行: 在可加压的容器(例如高压釜等)中将晶片的表面与粘弹性体片重叠, 对容器内加压, 从而将粘弹性体片贴合在晶片上。此时, 也可以通过挤压手段来边挤压边贴合。另外, 也可以在真空室内与上述同样地进行贴合。贴合时的条件并不限于这些, 在贴合时也可以加热。

[0093] 实施例

[0094] 以下用实施例来详细说明本发明, 但本发明并不限于此。

[0095] 实施例 1

[0096] 在装有冷凝管、温度计和搅拌装置的反应容器中投入作为丙烯酸系单体的、30 份丙烯酸叔丁酯、20 份丙烯酸、80 份丙烯酸异冰片酯, 和作为光聚合引发剂的、0.1 份 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(商品名“IRGACURE 651”、Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造), 和作为多元醇的、70 份聚氧四亚甲基二醇(分子量 650, 三菱化学(株)制造), 和作为聚氨酯反应催化剂的、0.05 份二月桂酸二丁基锡, 边搅拌边滴加 25 份氢化苯二甲基二异氰酸酯, 在 65℃ 下反应 2 小时, 得到聚氨酯聚合物-丙烯酸系单体的混合物。其中, 多异氰酸酯成分与多元醇成分的用量为 NCO/OH(当量比) = 1.25。此后, 添加 5 份丙烯酸-2-羟乙酯。

[0097] 将聚氨酯聚合物-丙烯酸系单体的混合物涂布在厚度 50 μm 的进行过剥离处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯上, 使得固化后的厚度为 100 μm, 将凹凸面进行过剥离处理的聚乙烯薄膜(厚度 70 μm) 重叠被覆, 然后使用高压汞灯照射紫外线(照度 163mW/cm<sup>2</sup>, 光量 2100mJ/cm<sup>2</sup>) 来使其固化而形成粘弹性体片。此后, 将所被覆的凹凸剥离处理过的聚乙烯薄膜剥离, 得到背面转印有压纹的带有隔离膜的粘弹性体片。

[0098] 使用带贴附装置 DR-3000II(日东精机制造)将其贴合于 Si 晶片表面, 使用研磨机 DFG8560(Disco 制造)研磨用粘弹性体片固定了的 Si 晶片的背面, 使得 Si 晶片的厚度为 50 μm, 然后对晶片的装置输送性、研磨后晶片翘曲、水浸入进行评价。还进行所制作的粘弹性体片的应力松弛率、高低差追随性的经时变化、固着力的测定。

[0099] 比较例 1

[0100] 除了使用没有凹凸的普通 PET 隔离膜(38 μm)代替实施例 1 中用凹凸隔离膜被覆的薄膜以外, 用与实施例同样的方法制作。使用该粘弹性体片, 用与实施例 1 同样的方法贴合在晶片上, 进行评价。

[0101] 比较例 2

[0102] 在 25℃ 的状态下, 以使得整体为 200g 的方式将 100 份丙烯酸正丁酯、3 份丙烯酸、0.1 份 2,2'-偶氮二异丁腈配混、投入内容量 500ml 的烧瓶。以约 1 小时边将氮气引入烧瓶边搅拌, 用氮气置换内部的空气。此后, 加热容器, 使内部温度上升至 60℃, 在该状态下保持约 6 小时来进行聚合, 得到聚合物溶液。

[0103] 在 100g 所得聚合物溶液中添加 2g 多异氰酸酯化合物(日本聚氨酯工业公司制造:CORONATE L)、0.5g 多官能环氧化合物(三菱瓦斯化学制造:TETRAD C), 用醋酸乙酯稀释, 搅拌至均匀, 得到粘弹性体溶液。

[0104] 将所得粘弹性体溶液涂布在 PET 隔离膜上, 在干燥炉中、在 70℃ 和 130℃ 下各干燥 3 分钟, 形成厚度 15 μm 的粘弹性体层, 将其贴合在作为基材的 EVA(乙烯-醋酸乙烯酯共聚

物薄膜,厚度 115m) 上来制作粘弹性体片。使用该粘弹性体片,用与实施例 1 同样的方法贴合在晶片上,进行评价。

[0105] 晶片的装置输送性

[0106] 观察能否在 Disco 制造的背面研磨机 DFG-8560 中进行输送而不使贴合在 Si 晶片上的粘弹性体片的背面贴附在机械臂上。

[0107] 研磨后晶片翘曲

[0108] 在 Disco 制造的背面研磨机 DFG-8560 中研磨至 Si 晶片的厚度为 50  $\mu\text{m}$ , 研磨后的 Si 晶片的翘曲量如下求出: 将研磨 1 分钟后的 Si 晶片在贴合有粘弹性体片的状态下置于平坦的地方, 测定端部的浮起距离 (mm), 从而求出。

[0109] 针对粘弹性体片的各种性质的测定方法如下。

[0110] 固着力的测定方法

[0111] 在 23°C 下将 20mm 宽的粘弹性体片与背面研磨带用剥离带 BT-315 (日东电工株式会社制造) 的粘弹性体面相互贴合, 以成 T 字形的方式、300mm/min 的速度将粘弹性体面彼此剥离, 确认此时是否发生固着破坏。

[0112] 应力松弛率

[0113] 确认以 200mm/min 的速度使粘弹性体片伸长 10% 并保持时的初始强度在 1 分钟后减少了多少。

[0114] 带贴附 1 天后有高低差部分的浮起和水浸渍评价

[0115] 预先在 Si 镜面晶片上贴附宽 10mm、高 30  $\mu\text{m}$  的带来制作有高低差部分, 对于用带贴附装置以与有高低差部分交叉的方式贴附带时的有高低差部分的浮起幅度, 通过 1 天后的增加量来比较评价。另外, 将该晶片全部浸入水中, 将有一点儿水浸入的情况都评价为“水浸入”, 将完全没有浸入的评价为“没有问题”。

[0116] 实施例 1 和比较例 1 ~ 2 的结果示于表 1 和表 2。

[0117] 表 1

	带贴附 1 天后 有高低差部分的浮起 (%)	1 天后有高低差晶片 水浸渍结果
实施例 1	4	没有问题
比较例 1	4	没有问题
比较例 2	60	水浸入

[0119] 表 2

[0120]

	带层构成	固着力测定试验	应力松弛率 (%)	背面处理 (压纹加工)	装置输送性	研磨后翘曲 (mm)
实施例1	单层	不发生固着破坏	90	有	可	1.9
比较例1	单层	不发生固着破坏	90	无	不可	无法进行
比较例2	基材/粘合剂	固着破坏	11	有	可	15

[0121] 如表 1 和表 2 所示,在使用了不存在基材与粘弹性体的界面的单层的粘弹性体片的实施例 1 中,带贴附 1 天后的有高低差部分的浮起非常小,即使在水浸渍的情况下水也没有从带与有高低差部分的空隙浸入,因此即使在带贴附后经过数天之后再进行背面研磨的情况下也不会发生水浸入。另外,在固着力试验中,由于也是不存在基材 / 粘弹性体的界面的单层的粘弹性体片,因而不会发生固着破坏,在将带从晶片上剥离时不会发生粘弹性体残留等问题。通过进一步对背面进行压纹加工,即使在晶片研磨时的机器人输送中也不会粘贴在其臂上、可稳定地输送,可以将在研磨至极薄时晶片所产生的翘曲减小至极限。