

(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2010-18652

(P2010-18652A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 125/04	(2006.01)	C 0 9 J 125/04	4 J 0 0 4
C 0 9 J 133/04	(2006.01)	C 0 9 J 133/04	4 J 0 4 0
C 0 9 J 135/00	(2006.01)	C 0 9 J 135/00	
C 0 9 J 7/02	(2006.01)	C 0 9 J 7/02	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-178095 (P2008-178095)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成20年7月8日(2008.7.8)		東京応化工業株式会社
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(74) 代理人	110000338
			特許業務法人原謙三国際特許事務所
		(72) 発明者	高橋 元樹
			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
		(72) 発明者	今井 洋文
			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
		(72) 発明者	浅井 隆宏
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物、接着フィルム及び当該接着剤組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】高温環境下、特に140 ～ 200 における高い接着強度、及び高い耐熱性を有し、クラック耐性の良好な接着剤組成物を提供する。

【解決手段】本発明の接着剤組成物は、重合性基を有する単量体を重合してなるポリマーを含む接着剤組成物であって、上記ポリマー中に含まれる、上記ポリマーの重量平均分子量の1%以下にあたる分子量を有する低核体が、上記ポリマーの総重量の0重量%以上、0.3重量%未満である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

重合性基を有する単量体を重合してなるポリマーを含む接着剤組成物であって、
上記ポリマー中に含まれる、上記ポリマーの重量平均分子量の 1 % 以下にあたる分子量を有する低核体が、上記ポリマーの総重量の 0 重量 % 以上、0.3 重量 % 未満であることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項 2】

上記単量体が、スチレン及びその誘導体、(メタ)アクリル酸エステル並びに N - アルキルマレイミドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の接着剤組成物。

10

【請求項 3】

フィルム上に、請求項 1 又は 2 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。

【請求項 4】

重合性基を有する単量体を重合してなるポリマーを含む接着剤組成物を製造する方法であって、

上記ポリマーを含む反応溶液から、上記ポリマーに含まれる、上記ポリマーの重量平均分子量の 1 % 以下にあたる分子量を有する低核体を除去する低核体除去工程を含み、

上記低核体除去工程では、上記反応溶液に貧溶媒を添加して、析出した上記ポリマーを回収することを特徴とする接着剤組成物の製造方法。

20

【請求項 5】

上記貧溶媒は、アルコールであることを特徴とする請求項 4 に記載の接着剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、接着剤組成物、接着フィルム及び当該接着剤組成物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、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加工をする工程において、当該半導体製品にシートや保護基板を一時的に固定するための、接着剤組成物、接着フィルム及び当該接着剤組成物の製造方法に関するものである。

30

【背景技術】**【0002】**

近年、携帯電話、デジタル A V 機器及び I C カード等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、薄型化及び高集積化への要求が高まっている。例えば、C S P (chip size package) 及び M C P (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 (S i P) は、搭載されるチップを小型化、薄型化及び高集積化し、電子機器を高性能化、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。

40

【0003】

薄型商品へのニーズに応えるためには、チップを 150 μ m 以下にまで薄くする必要がある。さらに、C S P 及び M C P においては 100 μ m 以下、I C カードにおいては 50 μ m 以下にチップを薄化加工する必要がある。

【0004】

従来、S i P 製品には、積層したチップごとのバンプ(電極)と回路基板とを、ワイヤ・ボンディング技術により配線する手法が用いられている。また、このような薄型化や高集積化への要求に応えるためには、ワイヤ・ボンディング技術ではなく、貫通電極を形成したチップを積層し、チップの裏面にバンプを形成する貫通電極技術も必要となる。

【0005】

50

薄型のチップは、例えば、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、所定の厚さ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製造されている。このとき、上記所定の厚さは、100～600μm程度である。さらに、貫通電極を形成する場合は、厚さ50～100μm程度にまで研削している。

【0006】

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、研削工程においては、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を用いて半導体ウェハー裏面を洗浄したりしながら研削処理している。このとき、洗浄に用いる上記精製水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。

10

【0007】

そこで、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フィルムを貼着した上で、研削作業が行われている。

【0008】

また、ダイシング時には、半導体ウェハー裏面側に保護シートを貼り付けて、半導体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。

20

【0009】

このような加工用粘着フィルムや保護シートとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、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（EVA）等の基材フィルムに接着剤組成物から形成した接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及び2）。

【0010】

また、半導体素子の多層配線化に伴って、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、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っている（特許文献3）。

30

【特許文献1】特開2003-173993号公報（平成15年6月20日公開）

【特許文献2】特開2001-279208号公報（平成13年10月10日公開）

【特許文献3】特開昭61-158145号公報（昭和61年7月17日公開）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかし、従来の加工用粘着フィルム等は、貫通電極の形成のように、高温プロセス及び高真空プロセスを必要とする工程に用いるには、高温環境下における接着強度の不足や、高真空環境下におけるガスの発生等による接着不良の問題を有している。

40

【0012】

例えば、貫通電極の形成では、半導体チップにバンプを形成した後、半導体チップ間を接続するとき、200℃程度まで加熱して、さらに高真空状態にするプロセスを要する。しかし、上記特許文献1及び上記特許文献2に係る保護テープの接着剤層を構成する接着剤組成物は、200℃もの高温に対する耐性が無い。また、加熱により上記接着剤層にガスが発生するため接着不良となる。

【0013】

上記特許文献3に係る半導体基板の加工方法では、エッチング液による鏡面化プロセスや真空蒸着による金属膜形成が行われるため、保護基板と半導体ウェハーとを接着するた

50

めの接着剤組成物には、耐熱性が要求される。しかし、上記特許文献3には、接着剤組成物の組成について全く開示がなされていない。

【0014】

また、このようなアクリル系樹脂材料を用いた接着剤には、以下のような問題点を有することが判明した。

【0015】

即ち、接着剤層と保護基板とを熱圧着したとき、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じるため、高温環境下における接着強度が低い。また、このようなガスの発生は、高温環境下における接着強度を低下させるのみならず、真空条件による加工プロセス等を行なう場合において、真空環境の作製又は保持に支障を来す。

10

【0016】

また、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では、クラックの発生を抑制することが要求される。

【0017】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温環境下、特に140～200における高い接着強度、及び高い耐熱性を有し、クラック耐性の良好な接着剤組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明の第1の態様は、重合性基を有する単量体組成物を重合してなるポリマーを含む接着剤組成物であって、上記ポリマー中に含まれる、上記ポリマーの重量平均分子量の1%以下にあたる分子量を有する低核体が、上記ポリマーの総重量の0重量%以上0.3重量%未満であることを特徴とする接着剤組成物である。

20

【0019】

本発明の第2の態様は、フィルム上に、本発明に係る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。

【0020】

本発明の第3の態様は、重合性基を有する単量体組成物を重合してなるポリマーを含む接着剤組成物を製造する方法であって、上記ポリマーを含む反応溶液から、上記ポリマーに含まれる、上記ポリマーの重量平均分子量の1%以下にあたる分子量を有する低核体を除去する低核体除去工程を含み、上記低核体除去工程では、上記反応溶液に貧溶媒を添加して、析出した上記ポリマーを回収することを特徴とする接着剤組成物の製造方法である。

30

【発明の効果】

【0021】

本発明に係る接着剤組成物は、以上のように、重合性基を有する単量体組成物を重合してなるポリマーを含む接着剤組成物であって、上記ポリマー中に含まれる、上記ポリマーの重量平均分子量の1%以下にあたる分子量を有する低核体が、上記ポリマーの総重量の0重量%以上、0.3重量%未満であるので、高温環境下、特に140～200における高い接着強度、及び高い耐熱性を有し、クラック耐性が良好であるという効果を奏する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の一実施形態について説明すると以下の通りである。なお、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更して実施することができる。

【0023】

< 1. 接着剤組成物 >

本発明に係る接着剤組成物は重合性基を有する単量体を重合してなるポリマーを含む接着剤組成物であって、上記ポリマー中に含まれる、上記ポリマーの重量平均分子量の1%

50

以下にあたる分子量を有する低核体が、上記ポリマーの総重量の0重量%以上、0.3重量%未満である。なお、本明細書中で使用される場合、「重量」は「質量」と交換可能に使用される。

【0024】

重合性基としては、例えば、重合性官能基、ラジカル重合性基、光重合性基等が包含される。より具体的には、アクリル基、メタクリル基、アリル基、アクリロイル基、マレイミド基等が挙げられる。

【0025】

〔単量体〕

本発明に係る接着剤組成物に含まれるポリマーを重合するための単量体は、重合性基を有していればよい。例えば、スチレン及びその誘導体、(メタ)アクリル酸エステル、N-アルキルマレイミド等が挙げられる。以下に、各単量体の好ましい例について説明するが、本発明において単量体は単独で用いてもよいし、複数の種類の単量体を用いて共重合体を作製してもよい。

10

【0026】

〔スチレン〕

本発明に係る接着剤組成物に含まれるポリマーを作製するための単量体としては、スチレンを採用してもよいし、その誘導体を採用してもよい。スチレンは、200以上の高温環境下においても変質することが無いため、接着剤組成物の耐熱性が向上する。

20

【0027】

スチレンの誘導体としては特に限定されないが、 α -メチルスチレン、スチレン、4-メチルスチレン等が挙げられる。

【0028】

スチレン及びその誘導体のうちの少なくとも1種を他の単量体と共に用いる場合、その量は、当該他の単量体と共重合反応が進む限り、限定されるものではない。例えば、目的とする接着強度、耐熱性等の接着剤組成物の性質に応じて、適宜定めればよいが、単量体の全量を100質量部としたとき、30質量部以上、70質量部以下が好ましく、30質量部以上、55質量部以下であることがより好ましい。30質量部以上とすることで、耐熱性が向上し、70質量部以下とすることで、クラック耐性の低下を抑制する。

30

【0029】

〔(メタ)アクリル酸エステル〕

(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステル、脂肪族環を有する(メタ)アクリル酸エステル、芳香族環を有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【0030】

鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数15~20のアルキル基を有するアクリル系長鎖アルキルエステル、炭素数1~14のアルキル基を有するアクリル系アルキルエステル等が挙げられる。

【0031】

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-エイコシル基等であるアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルが挙げられる。なお、当該アルキル基は、分岐状であってもよい。

40

【0032】

炭素数1~14のアルキル基を有するアクリル系アルキルエステルとしては、既存のアクリル系接着剤に用いられている公知のアクリル系アルキルエステルが挙げられる。例えば、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、トリデシル基等からなるアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルが挙げられる。

【0033】

50

脂肪族環を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、テトラシクロドデカニル（メタ）アクリレート等が挙げられるが、イソボルニルメタアクリレートがより好ましい。

【0034】

芳香族環を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、特に限定されるものではないが、芳香族環としては、例えばフェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェノキシメチル基、フェノキシエチル基等が挙げられる。また、芳香族環は、炭素数1～5の鎖状又は分岐状のアルキル基を有していてもよい。具体的には、フェノキシエチルアクリレートが好ましい。芳香族環を有する（メタ）アクリル酸エステルを用いれば、得られる接着剤組成物の柔軟性をさらに向上させることができる。つまり、少ない量で、目的とする柔軟性を得ることができる。よって、接着剤組成物のガラス転移温度を向上させる成分の量を増やすことができ、柔軟性が高く、かつ、高温環境下における接着強度が高い接着剤組成物を得ることができる。

10

【0035】

（メタ）アクリル酸エステルを他の単量体と共に用いる場合、（メタ）アクリル酸エステルの量は、当該他の単量体と共重合反応が進む限り、限定されるものではない。例えば、目的とする接着強度、耐熱性等の接着剤組成物の性質に応じて、適宜定めればよいが、単量体の全量を100質量部としたとき、30質量部以上、70質量部以下が好ましく、40質量部以上、60質量部以下であることがより好ましい。30質量部以上とすることで、耐熱性が向上し、70質量部以下とすることで、クラック耐性の低下を抑制する。

20

【0036】

〔N-アルキルマレイミド〕

N-アルキルマレイミドとしては特に限定されるものではないが、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-sec-ブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-n-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-n-ヘプチルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ステアリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられ、中でも、N-シクロヘキシルマレイミドがより好ましい。

30

【0037】

N-アルキルマレイミドを他の単量体と共に用いる場合、N-アルキルマレイミドの量は、当該他の単量体と共重合反応が進む限り、限定されるものではない。例えば、目的とする接着強度、耐熱性等の接着剤組成物の性質に応じて、適宜定めればよいが、単量体の全量を100質量部としたとき、N-アルキルマレイミドの混合量が1質量部以上、50質量部以下であることが好ましく、より好ましくは5質量部以上、30質量部以下である。1質量部以上であれば、得られる接着剤層の耐熱性、高温環境下での接着強度をさらに向上させることが可能であり、50質量部以下であれば、高温プロセス後における剥離をさらに容易にすることが可能である。

40

【0038】

〔低核体〕

本明細書において「低核体」とは、本発明に係る接着剤組成物に含まれるポリマーの重量平均分子量の1%以下にあたる分子量を有する化合物をいう。

【0039】

上記ポリマーの重量平均分子量としては特に限定されないが、10,000以上、300,000以下が好ましく、20,000以上、200,000以下がより好ましく、30,000以上、150,000以下が特に好ましい。10,000以上とすることで、より良好な柔軟性を持たせることができる。300,000以下とすることで耐熱性がより良好になる。

50

【0040】

ここで、重量平均分子量はGPCを用いて測定すればよい。本明細書において「重量平均分子量」とは、次の条件により測定された値を意味するものとする。

標準ポリマー：ポリスチレン

装置：東ソー製 H L S - 8 2 2 0 G P C

検出器：示差屈折率 (R I) 検出器

カラム：東ソー製 T S K G e l S u p e r (× 3 本)

カラム温度：40

試料：共重合体の粉体 0.02 g を T H F (テトラヒドロフラン) 10 m l に溶解して測定用試料を調製。

注入量：40 μ l

流速：0.6 m l / m i n

展開溶媒：T H F。

10

【0041】

低核体としては、上記ポリマーの重量平均分子量の1%にあたる分子量である化合物であれば限定されないが、例えば、重合せずに残存した単量体、オリゴマー、重合開始剤等、重合開始剤同士が結合した物質等が挙げられる。

【0042】

低核体の含有量を0.3重量%未満にするか、又は含有させない(含有量0重量%とする)ことにより、耐熱性、クラック耐性を良好にすることができ、脱ガスを低減させることができる。例えば、ポリマーの耐熱性を向上させることを目的とする場合、当該ポリマーの分子量を向上させるとよいが、本発明では低核体の含有量を低くすることにより接着剤組成物中に含まれるポリマーの重量平均分子量を向上させて、これを実現しているのである。

20

【0043】

また、低核体の含有量としては、上述のとおり0重量%以上、0.3重量%未満であれば限定されないが、0重量%以上、0.1重量%以下が好ましく、0重量%以上、0.01重量%以下がより好ましい。0重量%以上、0.1重量%以下とすることにより、耐熱性及びクラック耐性をより良好にし、脱ガスをより低減させることができる。

【0044】

30

〔接着剤組成物におけるポリマー以外の成分〕

本発明に係る接着剤組成物には、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、混和性のある添加剤、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、着色剤及び界面活性剤等の慣用されているものをさらに添加することができる。

【0045】

さらに、接着剤組成物は、上記ポリマーを有機溶媒に溶解させてもよい。有機溶媒としては、例えば、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-ヘプタノン等のケトン類；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等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサン等の環式エーテル類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、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等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く、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、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

40

50

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及びその誘導体がより好ましい。これらの有機溶媒は、本発明に係る接着剤組成物を、粘度調整等を目的として希釈するために用いられてもよい。

【0046】

有機溶媒の使用量は、接着剤組成物を塗布する膜厚、目的とする粘度等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ェハーなどの支持体上に塗布可能な濃度であればよく、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重量%、より好ましくは25～60重量%の範囲内となるように用いられる。

【0047】

〔重合反応〕

単量体の重合反応（単量体の成分が複数の場合は共重合反応）は、公知の方法により行なえばよく、特に限定されるものではない。例えば、既存の攪拌装置を用いて、単量体を攪拌することにより、本発明に係る接着剤組成物を得ることができる。

【0048】

重合反応の温度条件としては、適宜設定すればよく、限定されるものではないが、60以上、150以下であることが好ましく、さらに好ましくは70以上、120以下である。

【0049】

また、重合反応においては、適宜、溶媒を用いてもよい。溶媒としては、上記した有機溶剤を用いることができ、中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「PGMEA」と表記する）がより好ましい。

【0050】

また、重合反応においては、適宜、重合開始剤を用いてもよい。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）などのアゾ化合物；デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ビス（3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル）パーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシビバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過酸化物が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、適宜2種以上を混合して用いてもよい。また、重合開始剤の使用量は、単量体組成物の組み合わせや反応条件等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0051】

〔接着フィルム〕

上述した本発明に係る接着剤組成物は、用途に応じて様々な利用形態を採用することができる。例えば、液状のまま、半導体ウェハーなどの被加工体の上に塗布して接着剤層を形成する方法を用いてもよいし、可撓性フィルム等のフィルム上に上記の本発明に係る接着剤組成物を含む接着剤層を形成した後、乾燥させておき、このフィルム（接着フィルム）を、被加工体に貼り付けて使用方法（接着フィルム法）を用いてもよい。

【0052】

このように、本発明に係る接着フィルムは、フィルム上に、本発明に係る接着剤組成物を含有する接着剤層を備える。そして、低核体の含有量が0.3重量%未満であることにより、接着剤層を構成する接着剤組成物の耐熱性が向上し、耐熱性、高温環境下における接着強度の優れた接着フィルムを得ることができる。

【0053】

接着フィルムは、接着剤層にさらに保護フィルムを被覆して用いてもよい。この場合には、接着剤層上の保護フィルムを剥離し、被加工体の上に露出した接着剤層を重ねた後、接着剤層から上記フィルムを剥離することによって被加工体上に接着剤層を容易に設けることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

したがって、この接着フィルムを用いれば、被加工体の上に直接、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、膜厚均一性及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。

【 0 0 5 5 】

接着フィルムの製造に使用する上記フィルムとしては、フィルム上に製膜された接着剤層を当該フィルムから剥離することができ、接着剤層を保護基板やウェハーなどの被処理面上に転写できる離型フィルムであれば限定されるものではない。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、及び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。上記フィルムには、必要に応じて、転写が容易となるように離型処理が施されていることが好ましい。

10

【 0 0 5 6 】

上記フィルム上に接着剤層を形成する方法としては、所望する接着剤層の膜厚や均一性に応じて適宜、公知の方法を用いればよく、限定されるものではない。例えば、公知の手法を用いて、フィルム上に接着剤層の乾燥膜厚が 10 ~ 1000 μm となるように、本発明に係る接着剤組成物を塗布する方法が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

また、保護フィルムを用いる場合、保護フィルムとしては、接着剤層から剥離することができる限り限定されるものではないが、例えば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、及びポリエチレンフィルムが好ましい。また、各保護フィルムは、シリコンをコーティングまたは焼き付けしてあることが好ましい。接着剤層からの剥離が容易となるからである。保護フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが 15 ~ 125 μm が好ましい。保護フィルムを備えた接着フィルムの柔軟性を確保できるからである。

20

【 0 0 5 8 】

接着フィルムの使用方法は、特に限定されるものではないが、例えば、保護フィルムを用いた場合には、これを剥離した上で、被加工体の上に露出した接着剤層を重ねて、フィルム上（接着剤層の形成された面の裏面）から加熱ローラを移動させることにより、接着剤層を被加工体の表面に熱圧着させる方法が挙げられる。このとき、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などのローラでロール状に巻き取れば、保存し再利用することが可能である。

30

【 0 0 5 9 】

本発明に係る接着剤組成物の用途は、特に限定されるものではなく、例えば種々の接着用途に利用され得るが、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等の基板に接着するための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、特に、半導体ウェハーなどの基板を研削して薄板化する際に、当該基板をサポートプレートに貼り付けるための接着剤組成物として、好適に用いることができる（例えば、特開 2005 - 191550 号公報）。

【 0 0 6 0 】

〔 剥離液 〕

本実施形態に係る接着剤組成物を取り除くための剥離液としては、通常用いられる剥離液を用いることができるが、特に P G M E A 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。

40

【 0 0 6 1 】

< 2 . 接着剤組成物の製造方法 >

本発明に係る接着剤組成物の製造方法は、重合性基を有する単量体を重合してなるポリマーを含む接着剤組成物を製造する方法であって、上記ポリマーを含む反応溶液から、上記ポリマーに含まれる、ポリマーの重量平均分子量の 1 % 以下にあたる分子量を有する低核体を除去する低核体除去工程を含み、上記低核体除去工程では、上記反応溶液に貧溶媒

50

を添加して、析出した上記ポリマーを回収する方法である。

【0062】

ポリマーについては、本発明に係る接着剤組成物が含むポリマーを用いればよく、当該ポリマーを得る方法については上述の重合反応の説明を準用できる。

【0063】

〔低核体除去工程〕

低核体除去工程では、上記ポリマーを含む反応溶液に貧溶媒を添加して、析出した上記ポリマーを回収するとよい。これは再沈殿法による低核体の除去ということもできる。

【0064】

反応溶液としては、上記ポリマーを有機溶媒に溶解した溶液を挙げることができる。有機溶媒としては、上述にて、本発明に係る接着剤組成物を得るためにポリマーを溶解するために用いる有機溶媒として説明したものをを用いることができる。

【0065】

また、上記ポリマーを析出させる貧溶媒としては、アルコール、脂肪族炭化水素、水を例示できる。上記アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-ペンチルアルコール、s-ペンチルアルコール、t-ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、イソブタノール、イソプロピルアルコール、2-エチルブタノール、ネオペンチルアルコール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、1-プロパノール、n-ヘキサノール、2-ヘブタノール、3-ヘブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール等の炭素数1~7のアルコールを例示できる。これらの中でも、炭素数1~4のアルコールが好ましく、メタノール、エタノールが最も好ましい。

【0066】

上記脂肪族炭化水素としては、n-ペンタン、シクロペンタン、2-メチルブタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2,2,3-トリメチルペンタン、n-ノナン、2,2,5-トリメチルヘキサン、n-デカン、n-ドデカン等の炭素数5~12の脂肪族炭化水素が例示できる。

【0067】

上記水としては、特に限定されないが、純水、脱イオン水などが挙げられる。

【0068】

上記貧溶媒は、単独で用いてもよく、混合してもよいが、アルコールと水の混合溶液が最も好ましい。水の添加量は、アルコールに対して1~20質量%であり、好ましくは1~15質量%であり、さらに好ましくは5~10質量%である。上記範囲にすることにより、効率よく低核体を除去することができる。

【0069】

また、上記貧溶媒に対して、本願発明の効果を損なわない範囲でカルボニル基を有する極性溶媒を添加してもよく、例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘブタノンなどのケトン類等が挙げられる。

【0070】

また、低核体除去工程では、上記反応溶液に貧溶媒を単に添加するだけでもよいし、上記反応溶液を攪拌しながら貧溶媒を添加してもよい。

【0071】

貧溶媒を添加した後は、析出した上記ポリマーを適宜回収すればよい。濾別してもよいし、遠心分離等により上記ポリマーを沈殿させて回収してもよい。

【0072】

低核体除去工程後における、上記ポリマーに含まれる低核体の含有量は特に限定されないが、0.3重量%未満であることが好ましく、0.1重量%以下がより好ましく、0.01重量%以下がさらに好ましく、0重量%(即ち完全に除去されること)が最も好まし

10

20

30

40

50

い。

【0073】

なお、低核体除去工程は、目的とする低核体の含有量等に応じて、複数回行なってもよい。

【0074】

上記ポリマーを回収した後は、貧溶媒を用いて当該ポリマーを洗浄してもよい。

【0075】

また、回収した上記ポリマーを、例えば再度上述の有機溶媒に溶解して接着剤組成物とすることができる。ここで、低核体の含有量が0.3重量%未満まで低減させることができれば、本発明に係る接着剤組成物が得られる。

10

【0076】

以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した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で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ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。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

【実施例】

【0077】

以下の実施例及び比較例に係る接着剤組成物の評価は、それぞれの耐熱性、高温接着強度、200におけるガスの発生量（以下、「出ガス」と表記する）、クラック耐性を測定することにより行なった。これらの測定方法を以下に説明する。

20

【0078】

（耐熱性、出ガスの測定方法）

後述する実施例1～3、比較例1, 2に係る各接着剤組成物をシリコンウェハー上に塗布した後、110、150及び200でそれぞれ3分間、合計9分間乾燥して、上記シリコンウェハー上に、膜厚15μmの塗膜を形成した。次に、それぞれの塗膜を40から250まで昇温して、塗膜からの脱ガス量を測定し、そのガス量により耐熱性及び出ガスを評価した。

【0079】

上記脱ガス量により、耐熱性の評価が可能な理由は以下の通りである。つまり、100までに測定される脱ガス量は水蒸気又はその共沸ガスに由来するものである。そして、100以上で測定される脱ガス量は、接着剤組成物自体が熱により分解されて生じたガスに由来するものである。よって、100以上、特に200近辺における脱ガス量により、接着剤組成物の耐熱性が評価できる。

30

【0080】

上記脱ガス量の測定には、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。

【0081】

TDS装置の測定条件は、Width: 100、Center Mass Number: 50、Gain: 9、Scan Speed: 4、Emult Volt: 1.3KVで行なった。

40

【0082】

耐熱性の評価は、200において、上記TDS測定装置により求められる強度（Intensity）が100, 000以下であり、残渣が金属顕微鏡で観察されない場合は「○」、100, 000以上であるが、残渣が金属顕微鏡で観察されない場合は「」、100, 000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。

【0083】

また、出ガスの評価は、200において、上記TDS測定装置により求められる強度

50

(Intensity) が 100, 000 以下である場合は「○」、100, 000 以上である場合は「×」とした。

【0084】

(高温接着強度)

シリコンウェハー上に、実施例 1～3、比較例 1, 2 に係る接着剤組成物を塗布した後、110、150 及び 200 でそれぞれ 3 分間、合計 9 分間乾燥させた。次に、ガラス板を 200 で、1 kg の加重で接着させた後、各温度環境下で当該ガラス基板を引っ張り、シリコンウェハーから剥がれた時の接着強度を縦型電動計測スタンド「MX-500N」(株式会社イマダ社製)を用いて算出した。250 における接着強度が 2 kg/cm² 以上である場合を「○」とし、2 kg/cm² より小さい場合を「×」とした。

10

【0085】

(クラック耐性評価)

シリコンウェハー上に、実施例 1～3、比較例 1, 2 に係る接着剤組成物を塗布した後、110、150 及び 200 でそれぞれ 3 分間、合計 9 分間乾燥させた。次に、それぞれのシリコンウェハーを、-30 の環境下に 30 分間、80 の環境下に 30 分間置き、これを 5 回繰り返した。次に、シリコンウェハー上の接着剤組成物の塗膜層にクラックが生じたか否かを目視で評価した。クラックが生じていなければクラック耐性を「○」とし、クラックが生じていればクラック耐性を「×」とした。

【0086】

[実施例 1～3、比較例 1, 2 の接着剤組成物]

20

実施例 1～3、比較例 1, 2 に係る接着剤組成物は、以下に説明する樹脂 A～C、A'、B' をそれぞれ PGMEA に 30 質量% となるように溶解したものである。

【0087】

まず、樹脂 A 及び B の合成方法について説明する。樹脂 A 及び B を重合するための単量体組成物の組成は、表 1 に示すとおりである。

【0088】

【表 1】

組成 (質量部)	樹脂 A	樹脂 B
n-ブチルアクリレート	13	0
メタクリル酸メチル	15	50
スチレン	52	30
ジシクロペンタニルメタクリレート	10	0
イソボルニルメタクリレート	10	0
シクロヘキシルマレイミド	0	20

30

【0089】

[実施例 1]

樹脂 A については、次の方法で得た。まず、還流冷却器、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた容量 300 ml の 4 口フラスコに、溶剤として PGMEA 90 g、及び、表 1 に示すように、単量体としてメタクリル酸メチル 15 g、n-ブチルアクリレート 13 g、スチレン 52 g、イソボルニルメタクリレート 10 g、ジシクロペンタニルメタクリレート 10 g を仕込み、N₂ の吹き込みを開始した。攪拌を始めることで重合を開始させ、攪拌しながら 90 まで昇温した後、PGMEA 13.33 g 及び t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート(重合開始剤) 0.6 g からなる混合液を滴下ノズルより、2 時間かけて連続的に滴下した。滴下速度は一定とした。

40

【0090】

得られた重合反応液を、そのまま 1 時間、90 で熟成した後、PGMEA 83.34 g 及び t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 0.3 g からなる混合液を 1 時間かけて滴下した。その後、重合反応液を、さらにそのまま 1 時間、90 で熟成した後、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 1.0 g を一

50

括投入した。

【 0 0 9 1 】

次に、重合反応液を、そのまま 3 時間、90 で熟成した後、溶剤の還流が認められるまで重合反応液を昇温した後、1 時間熟成し、重合を終了させた。

【 0 0 9 2 】

< 低核体の除去工程 >

次に、反応溶液をメチルエチルケトンを用いて、固形分が 5 質量 % 程度になるまで希釈した後、該反応溶液を大量のメタノール：水 = 9 : 1 の混合溶液（質量比）に投入し、攪拌することにより樹脂を析出させ、析出した樹脂をろ別、洗浄、乾燥して、目的物である樹脂 A（実施例 1）を得た。

10

【 0 0 9 3 】

〔実施例 2〕

樹脂 B については、単量体としてメタクリル酸メチル 30 g、スチレン 52 g、シクロヘキシルマレイミド 20 g を仕込み、重合開始剤の量を調節したこと以外は樹脂 A を得た方法と同じ方法を行なうことにより、樹脂 B を得た。

【 0 0 9 4 】

〔実施例 3〕

上記実施例 2 において、メタノール：水 = 9 : 1 の混合溶液（質量比）をエタノール：水 = 9 : 1 の混合溶液（質量比）に変更したこと以外は同様にして行ない、樹脂 C を得た。

20

【 0 0 9 5 】

〔比較例 1、2〕

上記実施例 1、2 において、低核体の除去工程を行なわなかった以外は同様にして、樹脂 A'（比較例 1）、樹脂 B'（比較例 2）を得た。

【 0 0 9 6 】

実施例 1～3、比較例 1、2 に係る接着剤組成物の耐熱性等を評価した結果を表 2 に示す。また、表 2 にはそれぞれの接着剤組成物の重量平均分子量を測定した結果をも示す。

【 0 0 9 7 】

【表 2】

30

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
重量平均分子量	47100	92000	92800	45400	84300
平均分子量の 1 % （低核体の分子量）	471	920	928	454	843
低核体含有量（重量 %）	0.01	0	0	0.4	0.3
高温接着強度	○	○	○	×	○
出ガス	○	○	○	×	×
耐熱性	○	○	○	×	○
クラック耐性	○	○	○	○	×

40

【 0 0 9 8 】

なお、低核体の含有量については、GPC でポリマーの質量平均分子量の 1 % 以下にあたる分子量の積分値を算出して求めた。

【 0 0 9 9 】

表 2 に示すように、実施例 1～3 に係る接着剤組成物では、高温接着強度、耐熱性、クラック耐性が良好であり、かつ出ガスが抑制されることが示された。しかし、比較例 1 及び 2 に係る接着剤組成物では、高温接着強度に乏しく、また出ガスの量が多かった。さらに、比較例 1 では耐熱性も乏しかった。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 0 】

50

本発明に係る接着剤組成物及び接着フィルムは、高い耐熱性を有し、加熱時に発生するガスが少なく、またクラック耐性が良好である。よって高温プロセス、高真空プロセス、アルカリ等様々な化学薬品を用いるプロセスを経る半導体ウェハー又はチップの加工工程に、好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 三隅 浩一

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 緒方 寿幸

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

F ターム(参考) 4J004 AA06 AA10 AB01 CC02 FA05 FA09

4J040 DB021 DF021 DG021 JB09 MA04 MA10 MB03 NA20 PA23