

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6018747号
(P6018747)

(45) 発行日 平成28年11月2日(2016.11.2)

(24) 登録日 平成28年10月7日(2016.10.7)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 2 2 J
C09 J 7/02 (2006.01)	C09 J 7/02 Z
C09 J 201/02 (2006.01)	C09 J 201/02
HO 1 L 21/301 (2006.01)	HO 1 L 21/78 M

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2011-267306 (P2011-267306)	(73) 特許権者	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町23番23号
(22) 出願日	平成23年12月6日(2011.12.6)	(74) 代理人	110001494 前田・鈴木国際特許業務法人
(65) 公開番号	特開2013-120805 (P2013-120805A)	(74) 代理人	100097180 弁理士 前田 均
(43) 公開日	平成25年6月17日(2013.6.17)	(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
審査請求日	平成26年9月9日(2014.9.9)	(72) 発明者	富永 知親 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内
		(72) 発明者	阿久津 高志 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ウエハ加工用粘着シート、該シートを用いた半導体ウエハの加工方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、その上に形成された粘着剤層とを有し、

該粘着剤層が、粘着性高分子(A)及び少なくとも2つの環状分子の開口部に直鎖状分子が貫通し、前記直鎖状分子の両末端にブロック基を有してなるポリロタキサン(B)を含み、粘着性高分子(A)と、ポリロタキサン(B)の環状分子とが結合して架橋構造を形成してなるウエハ加工用粘着シート。

【請求項2】

前記粘着性高分子(A)が反応性官能基を有し、前記環状分子が反応性官能基を有し、且つ、前記粘着性高分子(A)の反応性官能基と前記環状分子の反応性官能基とが、直接または間接的に結合した架橋構造を形成してなる請求項1に記載のウエハ加工用粘着シート。

【請求項3】

前記粘着剤層の25における貯蔵弾性率が2.5 MPa以下である請求項1または2に記載のウエハ加工用粘着シート。

【請求項4】

25mm幅にカットされた状態での、シリコンウエハミラー面からの剥離時の粘着力が、5000mN以下である請求項1~3の何れかに記載のウエハ加工用粘着シート。

【請求項5】

前記粘着性高分子(A)とポリロタキサン(B)が有するそれぞれの反応性官能基が、

前記粘着性高分子(A)の反応性官能基と反応しうる架橋性基および前記ポリロタキサン(B)と反応しうる架橋性基を有する架橋剤(C)を介して結合し、架橋構造が形成される請求項 2 ~ 4 の何れかに記載のウエハ加工用粘着シート。

【請求項 6】

前記粘着性高分子(A)の反応性官能基とポリロタキサン(B)の反応性官能基が同一の官能基であり、

粘着性高分子(A)が有する反応性官能基の数を 1 としたときの、

ポリロタキサン(B)が有する反応性官能基の数の相対比 と、

架橋剤(C)が有する架橋性基の数の相対比 が、

1 + - 1 . 2 の関係を満たす粘着剤層を有する請求項 5 に記載のウエハ加工用粘着シート。 10

【請求項 7】

前記粘着性高分子(A)とポリロタキサン(B)の反応性官能基が水酸基であり、前記架橋剤(C)の架橋性基がイソシアネート基である請求項 5 または 6 に記載のウエハ加工用粘着シート。

【請求項 8】

前記粘着剤層を、1 mm の厚みとしたときの破断伸度が 100 % 以上である請求項 1 ~ 7 の何れかに記載のウエハ加工用シート。

【請求項 9】

前記粘着剤層のゲル分率が 90 % 以上である請求項 1 ~ 8 の何れかに記載のウエハ加工用シート。 20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 の何れかに記載のウエハ加工用粘着シートの粘着剤層に、表面に回路が形成された半導体ウエハの回路表面を貼付し、前記半導体ウエハの裏面加工を行う半導体ウエハの加工方法。

【請求項 11】

前記半導体ウエハの裏面加工が、裏面研削である請求項 10 に記載の半導体ウエハの加工方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 の何れかに記載のウエハ加工用粘着シートの粘着剤層に、表面に回路が形成された半導体ウエハを貼付し、前記半導体ウエハのダイシングを行う半導体ウエハの加工方法。 30

【請求項 13】

バンプを有する回路が形成された半導体ウエハ表面からそのウエハ厚さよりも浅い切込み深さの溝を形成し、前記回路形成面に、請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の粘着シートを貼付し、その後前記半導体ウエハの裏面研削をすることでウエハの厚みを薄くするとともに、最終的には個々のチップへの分割を行ない、チップをピックアップする工程を含む、半導体チップの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ウエハ加工用粘着シートに関し、さらに詳しくは表面に回路が形成された半導体ウエハの裏面加工時に、ウエハ表面を保護するための表面保護シート、ならびに回路が形成された半導体ウエハを回路毎に分割して半導体チップを製造する際にウエハ、チップを保持するために好ましく使用されるウエハ加工用粘着シートに関する。また本発明は、該粘着シートを使用した半導体ウエハの加工方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電子機器は、携帯性が重視され、薄型化・小型化する傾向があり、また、より高容量、高速計算が求められる。そのため、半導体装置のサイズを変えずに、チップの多積 50

層化がされる傾向があり、その構成部材であるチップを製造するための半導体ウエハの薄型化が進められている。従来 $350\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚みであったウエハを、 $50\text{ }\sim\text{ }100\text{ }\mu\text{m}$ あるいはそれ以下まで薄くすることが求められるようになった。

【0003】

このため、半導体ウエハは、回路形成工程の終了後に、厚みを薄く、均一にするために、裏面研削が行われる。裏面研削時には、表面に形成された回路を保護するために、バックグラインド (BG) シートとも呼ばれるウエハ加工用粘着シートを回路面に貼付している。このような BG シートには、裏面研削時には回路面を確実に保護し、切削水などの浸入を防止しうる程度の密着性と、裏面研削終了後には、粘着剤の残着などを起こすことなく容易に剥離できる再剥離が求められる。

10

【0004】

そこで、BG シートとしては、エネルギー線硬化型粘着剤や水膨潤性粘着剤を用いた再剥離性の粘着剤層を設けた BG シートが提案されている。このような BG シートは、裏面研削工程の後に、エネルギー線照射や、粘着剤層の水膨潤により、粘着力が低下し、容易に剥離できる。しかし、これらの BG テープを用いる場合には、剥離時にエネルギー線照射や粘着剤層の水膨潤などの特殊な工程が必要になり、プロセス上煩雑であり、またコスト増を招く。

【0005】

そのため、エネルギー線照射や水膨潤のような特殊な工程を経ることなく剥離が可能で、工程数を減少させうる弱粘着再剥離型 BG シートも用いられている。その要求性能としては、(1) 裏面研削工程の間、回路面から剥離してこれを汚染することのないような粘着性能を有し、(2) 加工後の再剥離が容易である、(3) ウエハへの粘着物残渣が少ない、などである。(2)、(3) を達成するには粘着剤の弾性率を高くすることが考えられる。しかし、半導体ウエハの表面は、回路やバンプなどの凹凸が形成されているため、かかる高弾性率の粘着剤は段差に追従しにくく、空隙が発生し、剥がれの原因になり、空隙から研削水が浸入してしまうことがある。すなわち、上記(1)の要求性能を十分に満足できない場合がある。つまり、高弾性率の粘着剤を用いた BG シートでは、平滑なウエハにしか適用できないという欠点がある。

20

【0006】

近年では、半導体ウエハの端部にごく近い位置にもバンプや回路が形成されることがあり、回路面への研削水の浸入を防ぐため、バンプや回路の凹凸に対する高い追従が求められている。このため、平滑なウエハにしか適用できない BG シートでは市場の要望に十分に応えられなくなりつつある。粘着剤層に凹凸追従性を付与させるために、粘着剤を柔軟にする手段としては、粘着剤の架橋密度を低下させることや、可塑剤を配合する等の手法が考えられる。しかし、これらの手段を採用した場合には、未架橋成分や可塑剤が残渣となって回路を汚染する等の問題がある。つまり上記(3)の要求性能が満足できなくなるおそれがある。また、近年多用される先ダイシング法では、ハーフカットダイシングされたカーフを有する面に BG シートを貼付するので、カーフのエッジ部に粘着剤が残着しやすく、ある程度高弾性率の粘着剤であっても、粘着物残渣が生じやすくなっている。また、回路面にダイシングシートを貼付して、裏面側から切断分離を行う工程も知られているが、このような工程においても、上記(1)～(3)の要求性能を満足するダイシングシートが求められていた。

30

【0007】

特許文献 1 (特開 2001-234136 号公報) には、分子量 10^5 以下の低分子量成分の含有量が 10 質量 % 以下であるアクリル系ポリマーで粘着剤層を構成した、半導体ウエハ加工用として用いられる再剥離用粘着シートが開示されている。しかし、このように低分子量成分の含有量を抑制するには、分子量分布を厳密に制御することが必要であり、設備や製造条件等に高度な技術を要する。また、以下のような問題点も有している。すなわち、分子量分布を厳密に制御した場合であっても、低分子量成分を低減するためには、アクリル系ポリマーの分子量は 90 万以上程度と高く設定する必要がある。また、残渣物

40

50

低減のためにはアクリル系ポリマーを架橋して三次元網目構造体とすることは必須である。しかし、高分子量のポリマーを架橋させた構成を取った場合、粘着剤層の弾性率は昂進し、回路面への凹凸追従性に劣る場合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2001-234136号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

10

本発明は、上記のような(1)過度に弱すぎることのない粘着力で研削時に凹凸を有する回路面を保護する、(2)加工後の再剥離が容易である、(3)ウエハへの粘着物残渣が少ないと、という特性を満足し、再剥離型BGシート等として好ましく用いられるウエハ加工用粘着シートを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

かかる課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明者らは、粘着剤のゲル分率を高くすることで、上記(3)の課題を解決できる可能性に着目した。またゲル分率の高い粘着剤は、一般に弾性率も高く、上記(2)の課題も同時に解決できる可能性がある。ゲル分率は、粘着剤中の架橋構造の多寡により制御される。一方、柔軟性は、粘着剤を構成するポリマーの運動性に影響される。よって、架橋構造を有しつつも、この構造が比較的柔軟であれば、上記の要望を満足できる可能性がある。つまり、ゲル分率が高く、しかもある程度の柔軟性を有する粘着剤であれば、上記の要求特性(1)～(3)を全て満足できる可能性がある。

20

【0011】

そこで、本発明者らは、環状分子が一定範囲で運動しうるポリロタキサンに着目した。ポリロタキサンは、環状分子中を棒状分子が貫通した構造を有し、環状分子の運動は一定範囲に制御される。つまり、ポリロタキサン構造を粘着剤の架橋構造中に存在させることで、架橋構造を維持してゲル分率を低下することなく、粘着剤に柔軟性を付与できる可能性がある。このような着想に基づいて本発明者らは、環状分子が拘束されつつも運動可能なポリロタキサン構造を粘着剤の架橋構造中に取り込むことで上記(1)～(3)の課題を解決する粘着シートを得た。

30

【0012】

すなわち、上記課題を解決する本発明の要旨は以下のとおりである。

(1) 基材と、その上に形成された粘着剤層とを有し、

該粘着剤層が、粘着性高分子(A)及び少なくとも2つの環状分子の開口部に直鎖状分子が貫通し、前記直鎖状分子の両末端にブロック基を有してなるポリロタキサン(B)を含み、粘着性高分子(A)と、ポリロタキサン(B)の環状分子とが結合して架橋構造を形成してなるウエハ加工用粘着シート。

40

【0013】

(2) 前記粘着性高分子(A)が反応性官能基を有し、前記環状分子が反応性官能基を有し、且つ、前記粘着性高分子(A)の反応性官能基と前記環状分子の反応性官能基とが、直接または間接的に結合した架橋構造を形成してなる(1)に記載のウエハ加工用粘着シート。

【0014】

(3) 前記粘着剤層の25における貯蔵弾性率が2.5MPa以下である(1)または(2)に記載のウエハ加工用粘着シート。

【0015】

(4) 25mm幅にカットされた状態での、シリコンウエハミラー面からの剥離時の粘着力が、5000mN以下である(1)～(3)の何れかに記載のウエハ加工用粘着シート

50

。

【0016】

(5) 前記粘着性高分子(A)とポリロタキサン(B)が有するそれぞれの反応性官能基が、前記粘着性高分子(A)の反応性官能基と反応しうる架橋性基および前記ポリロタキサン(B)と反応しうる架橋性基を有する架橋剤(C)を介して結合し、架橋構造が形成される(2)～(4)の何れかに記載のウエハ加工用粘着シート。

【0017】

(6) 前記粘着性高分子(A)の反応性官能基とポリロタキサン(B)の反応性官能基が同一の官能基であり、

粘着性高分子(A)が有する反応性官能基の数を1としたときの、
ポリロタキサン(B)が有する反応性官能基の数の相対比と、
架橋剤(C)が有する架橋性基の数の相対比が、
1 + - 1.2 の関係を満たす粘着剤層を有する(5)に記載のウエハ加工用粘着シート。

【0018】

(7) 前記粘着性高分子(A)とポリロタキサン(B)の反応性官能基が水酸基であり、前記架橋剤(C)の架橋性基がイソシアネート基である(5)または(6)に記載のウエハ加工用粘着シート。

【0019】

(8) 前記粘着剤層を、1mmの厚みとしたときの破断伸度が100%以上である(1)～(7)の何れかに記載のウエハ加工用シート。

【0020】

(9) 前記粘着剤層のゲル分率が90%以上である(1)～(8)の何れかに記載のウエハ加工用シート。

【0021】

(10) 前記(1)～(9)の何れかに記載のウエハ加工用粘着シートの粘着剤層に、表面に回路が形成された半導体ウエハの回路表面を貼付し、前記半導体ウエハの裏面加工を行う半導体ウエハの加工方法。

【0022】

(11) 前記半導体ウエハの裏面加工が、裏面研削である(10)に記載の半導体ウエハの加工方法。

【0023】

(12) 前記(1)～(9)の何れかに記載のウエハ加工用粘着シートの粘着剤層に、表面に回路が形成された半導体ウエハを貼付し、前記半導体ウエハのダイシングを行う半導体ウエハの加工方法。

【0024】

(13) バンプを有する回路が形成された半導体ウエハ表面からそのウエハ厚さよりも浅い切込み深さの溝を形成し、前記回路形成面に、前記(1)～(9)の何れかに記載の粘着シートを貼付し、その後前記半導体ウエハの裏面研削をすることでウエハの厚みを薄くするとともに、最終的には個々のチップへの分割を行ない、チップをピックアップする工程を含む、半導体チップの製造方法。

【発明の効果】

【0025】

本発明のウエハ加工用粘着シートの粘着剤層は、粘着性高分子が架橋構造を形成し、架橋構造の少なくとも一部にポリロタキサン構造が介在している。つまり、ポリロタキサンの構造を介して粘着性高分子同士が間接的に結合している。このため、粘着剤層自体は、高い凝集性を有し、粘着シートの剥離後も被着体には残渣物が残らない。また、ロタキサン構造中の環状分子は、拘束されつつも直鎖状分子に沿って運動性を有しているために、粘着剤の架橋構造中に取り込むことで粘着剤が変形しやすく、バンプ、回路といったようなウエハ上の凹凸に対して優れた追従性を示し、しかもエネルギー線照射や水膨潤なしに

10

20

30

40

50

再剥離が容易である。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】粘着剤層の架橋構造の模式図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明について図面を参照しながら、さらに具体的に説明する。

本発明に係るウエハ加工用粘着シートは、基材と、その上に形成された粘着剤層とを有し、該粘着剤層は、粘着性高分子がポリロタキサン構造を介して架橋した架橋構造を含むことを特徴としている。

10

【0028】

(基材)

本発明の粘着シートに用いられる基材としては、特に限定はされないが例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体フィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、フッ素樹脂フィルム、低密度ポリエチレン(LDPE)フィルム、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)フィルム、およびその水添加物または変性物等からなるフィルムが用いられる。またこれらの架橋フィルムも用いられる。上記の基材は1種単独でもよいし、さらにこれらを2種類以上組み合わせた複合フィルムであってもよい。

20

【0029】

基材の厚さは特に制限ないが、通常は10~1000μm、好ましくは30~500μm、さらに好ましくは50~300μmである。粘着剤層が設けられる基材表面には、粘着剤層との密着性を向上するために、コロナ処理を施したり、プライマー層を設けてよい。

【0030】

(粘着剤層)

30

粘着剤層は、粘着性高分子がポリロタキサン構造を介して架橋した架橋構造を含む。つまり、粘着性高分子同士が架橋する構造中の少なくとも一部に、ポリロタキサンが介在し、ポリロタキサンの環状分子を介して、粘着性高分子同士が結合する構造を形成する。ポリロタキサンと粘着性高分子は、互いの反応性官能基同士で直接結合して架橋構造を形成していくてもよく、架橋剤を介して粘着性高分子とポリロタキサンの反応性官能基同士が結合して架橋構造を形成してもよい。以下、粘着剤層を単に粘着剤ということがある。

【0031】

以下、粘着性高分子とポリロタキサンとが架橋剤を介して結合して架橋構造を形成している態様を主に例にとり説明する。図1には、粘着性高分子(A)とポリロタキサン(B)とが架橋剤(C)を介して結合して架橋構造を形成している状態の模式図を示した。図1では、反応性官能基R₁を有する少なくとも2つの環状分子Tの開口部に直鎖状分子Lが貫通し、その直鎖状分子Lの両末端にブロック基BLを有してなるポリロタキサン(B)と、反応性官能基R₂を有する粘着性高分子(A)とが、反応性官能基R₁および反応性官能基R₂と反応し得る架橋性基R₃を有する架橋剤(C)を介して結合し架橋構造を形成している状態を示したが、粘着性高分子(A)とポリロタキサン(B)とが直接結合して架橋構造を形成してもよい。

40

【0032】

(粘着性高分子)

粘着性高分子は、粘着剤に用いられる公知のアクリル系高分子、ゴム系高分子、シリコーン系高分子、ウレタン系高分子等を用いることができる。これらのうちでも、側鎖に反

50

応性官能基を導入しやすいアクリル系高分子が好ましい。架橋構造を形成するため、粘着性高分子は、分子内に反応性官能基を有する。粘着性高分子の反応性官能基は架橋剤と反応して結合し、又は直接にポリロタキサンの環状分子と反応して結合しうるものであれば特に限定されないが、熱反応性のものが好ましく、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ビニル基、アクリロイル基等が挙げられる。これらの反応性官能基は、粘着性高分子中に2種以上混在していてもよい。これらの反応性官能基の中でも、粘着剤層を酸性側にもアルカリ側にも偏らせらず、耐腐食性に優れ、さらに、架橋の安定性が高いことから、水酸基が特に好ましい。したがって、図1における粘着性高分子の反応性官能基R₂は水酸基であることが好ましい。

【0033】

10

粘着性高分子は、分子内に前記反応性官能基を2つ以上有する粘着性高分子(A)が好ましい。このような粘着性高分子は、単量体として、前記反応性官能基を有する単量体を使用するか、あるいは重合後に、変性などの手段で反応性官能基を導入して得ることができる。

【0034】

粘着性高分子としては、反応性官能基を有するアクリル系高分子が特に好ましく用いられる。アクリル系高分子を構成する主モノマーとしてはアルキル基の炭素数が1~18である(メタ)アクリル酸アルキルエステルまたはアクリル酸シクロアルキルエステルが用いられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルまたはアクリル酸シクロアルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル等が挙げられる。

20

【0035】

前述の主モノマーと共に重合可能な反応性官能基含有モノマーを共重合させることで、得られるアクリル系高分子中に反応性官能基が導入される。水酸基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート等が挙げられる。また、カルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等が挙げられる。エポキシ基含有モノマーとしては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどが挙げられる。さらに、上記の他にも、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基などを有する重合性モノマーを用いて反応性官能基を導入してもよい。水酸基含有モノマーを用い、架橋剤としてイソシアネート系架橋剤を用いる場合には、カルボキシル基や、アミノ基を有する重合性モノマーを用いることで、水酸基とイソシアネート系架橋剤の反応を促進する作用がある。また、重合反応を行った後、たとえばビニル基、アクリロイル基等を有する化合物をポリマーの側鎖に導入してもよい。

30

【0036】

40

粘着性高分子は、上記のような(メタ)アクリル酸エステルと反応性官能基含有モノマーとを常法で共重合することにより得られるが、これらモノマーの他にも少量(例えば10質量%以下、好ましくは5質量%以下)の割合で、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、スチレン等が共重合されてもよい。

【0037】

50

このような粘着性高分子における反応性官能基R₂を含有するモノマーに由来する構成単位の含有量は、好ましくは0.1~20質量%、さらに好ましくは0.5~15質量%、特に好ましくは、2~10質量%である。ここで、構成単位の含有量は、粘着性高分子の重合時に用いる単量体成分の重量全体における当該構成単位の単量体の重量の割合(パーセント)で算出される(以下同じ)。

【0038】

粘着性高分子(A)の重量平均分子量は、G P C (Gel Permeation Chromatography)による測定値で、100,000～3,000,000であることが好ましく、特に500,000～2,000,000であることが好ましい。重量平均分子量が100,000未満では、粘着剤層の凝集性が十分でなくなるおそれがある。一方、重量平均分子量が3,000,000を超えると、後述するポリロタキサンとの相溶性が悪くなり、架橋構造が有效地に形成されなくなるおそれがある。

【0039】

また、粘着性高分子(A)のガラス転移温度(Tg)は、50 以下であることが好ましく、特に30 以下であることが好ましい。ガラス転移温度(Tg)が50 を超えると、ポリロタキサンとの相溶性が悪くなり、粘着剤層の十分な柔軟性が発現されないおそれがある。また、粘着性高分子(A)のガラス転移温度(Tg)は、-60 以上であることが好ましく、-50 以上であることがより好ましい。粘着性高分子(A)のガラス転移温度(Tg)が-60 以上であることにより、粘着剤層が適度な凝集性を有することとなり、粘着力が過度に上昇することを防止し、また被着体表面への残渣発生がより抑制される。

10

【0040】

粘着性高分子(A)のガラス転移温度(Tg)を上述のような範囲に調整するために、粘着性高分子(A)は単量体として、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリロニトリル、スチレン等の単独重合体または共重合体のガラス転移温度が-25 以上の単量体を含有することが好ましい。ガラス転移温度が-25 以上の単量体に由来する構成単位の含有量は、好ましくは1～50 質量%、さらに好ましくは5～40 質量%である。

20

【0041】

上記粘着剤における粘着性高分子の配合量は、通常、粘着剤中の固形分中、30～98 質量%、好ましくは40～95 質量%の配合量となる。

【0042】

(ポリロタキサン)

ポリロタキサンは、少なくとも2つの環状分子の開口部に直鎖状分子が貫通し且つ、前記直鎖状分子の両末端にブロック基を有してなる複合的な分子であり、本発明における粘着剤では、上記粘着性高分子が、ポリロタキサンの環状分子に結合している。ポリロタキサンの環状分子を介しての結合であると、結合部位が拘束されつつも運動可能であり、粘着剤に適度な柔軟性が付与される。したがって、本発明で使用するポリロタキサンは、環状分子上に反応性官能基を有するポリロタキサン(B)であることが好ましい。

30

【0043】

上記ポリロタキサン(B)は、従来公知の方法(例えば特開2005-154675に記載の方法)によって得ることができる。

【0044】

図1に示すように、ポリロタキサンの直鎖状分子Lは、環状分子Tに包接され、共有結合等の化学結合でなく機械的な結合で一体化することができる分子または物質であって、直鎖状のものであれば、特に限定されない。なお、本明細書において、「直鎖状分子」の「直鎖」は、実質的に「直鎖」であることを意味する。すなわち、直鎖状分子L上で環状分子Tが移動可能であれば、直鎖状分子Lは分岐鎖を有していてもよい。

40

【0045】

ポリロタキサンの直鎖状分子Lとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアクリル酸エステル、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリブロピレン等が好ましく、これらの直鎖状分子Lは、粘着剤組成物中で2種以上混在してもよい。

【0046】

50

ポリロタキサンの直鎖状分子Lの数平均分子量は、3,000～300,000であることが好ましく、特に10,000～200,000であることが好ましく、さらには20,000～100,000であることが好ましい。数平均分子量が3,000未満であると、環状分子Tの直鎖状分子L上での移動量が小さくなり、粘着剤層の柔軟性が十分に得られないおそれがある。また、数平均分子量が300,000を超えると、ポリロタキサンの溶媒への溶解性や粘着性高分子との相溶性が悪くなるおそれがある。

【0047】

ポリロタキサンの環状分子Tは、上記直鎖状分子Lに対し包接可能で、上記直鎖状分子L上で移動可能であれば、特に限定されない。なお、本明細書において、「環状分子」の「環状」は、実質的に「環状」であることを意味する。すなわち、直鎖状分子L上で移動可能であれば、環状分子Tは完全には閉環でなくともよく、例えば螺旋構造であってもよい。

【0048】

ポリロタキサンの環状分子Tとしては、環状ポリエーテル、環状ポリエステル、環状ポリエーテルアミン、環状ポリアミン等の環状ポリマー、あるいは、-シクロデキストリン、-シクロデキストリン、-シクロデキストリン等のシクロデキストリンが好ましく挙げられる。上記環状ポリマーの具体例としては、クラウンエーテルまたはその誘導体、カリックスアレーンまたはその誘導体、シクロファンまたはその誘導体、クリプタンドまたはその誘導体等が挙げられる。

【0049】

ポリロタキサンの環状分子Tが有する反応性官能基R₁は、前記粘着性高分子の反応性官能基R₂と同様に、例えば、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ビニル基、アクリロイル基等が挙げられ、粘着剤層を酸性側にもアルカリ側にも偏らせらず、反応により着色等が生じにくく、さらに結合の安定性に優れることから、特に水酸基が好ましい。これら反応性官能基R₁は、ポリロタキサン中で2種以上混在していてもよい。

【0050】

ポリロタキサンにおける反応性官能基R₁の含有量は、好ましくはポリロタキサンの固形分中1g当たり $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol、さらに好ましくは1g当たり $5.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ molである。

【0051】

環状分子Tとしては、上記のなかでも、比較的入手が容易であり、かつ、ブロック基B-Lの種類を多数選択できるため、-シクロデキストリン、-シクロデキストリン、-シクロデキストリン等のシクロデキストリンが好ましく、さらに-シクロデキストリンが好ましい。これらの環状分子Tは、ポリロタキサン中で2種以上混在していてもよい。

【0052】

環状分子Tとしてシクロデキストリンを使用する場合、該シクロデキストリンは、ポリロタキサンの溶解性を向上させることのできる置換基が導入されたものであってもよい。置換基は、たとえばエステル結合等を介してシクロデキストリンの水酸基に結合することによりシクロデキストリンに導入される官能基である。好ましい置換基としては、例えば、アセチル基、アルキル基、トリチル基、トシリル基、トリメチルシラン基、フェニル基等の他、ポリエステル鎖、オキシエチレン鎖、アルキル鎖、アクリル酸エステル鎖等が挙げられる。置換基の数平均分子量は、100～10,000が好ましく、特に400～2,000が好ましい。

【0053】

上記置換基のシクロデキストリンの水酸基への導入率(置換度)は、10～90%であることが好ましく、特に30～70%であることが好ましい。導入率が10%未満では、ポリロタキサンの溶媒への溶解性の向上が十分でなく、導入率が90%を超えると、ポリロタキサンの反応性官能基R₁の含有率が低くなり、ポリロタキサンが上記粘着性重合体

10

20

30

40

50

(A) または架橋剤 (C) と十分に反応できなくなるおそれがある。また、後述するように置換基に反応性官能基を有する場合であっても、導入率が 90 % を超えると立体障害の関係から導入量の制御が困難となるおそれがある。

【0054】

なお、反応性官能基 R_1 は環状分子 T に直接に結合していなくてもよい。すなわち、アセチル基等の上記置換基を介して上記反応性官能基 R_1 が存在していてもよい。このような態様をとることにより、環状分子 T からの距離を調節して環状分子 T との立体障害を回避した上で反応性官能基 R_1 を有する嵩高い置換基を導入したり、環状分子 T との立体障害を回避した上で反応性官能基を起点としてたとえば開環重合等の重合を行い、重合により得られたアルキル鎖、エーテル鎖、エステル鎖、またはこれらのオリゴマー鎖を置換基とし、かつ、該置換基に反応性官能基 R_1 を 1 つ以上有する置換基を導入することもできる。10

【0055】

以上を具体的に説明すると、例えば、シクロデキストリンそのものに存在する水酸基は反応性官能基 R_1 であるし、該水酸基にヒドロキシプロピル基を付加した場合には、ヒドロキシプロピル基の水酸基も反応性官能基 R_1 に含まれる。さらには、該ヒドロキシプロピル基の水酸基を介して - カプロラクトンの開環重合を行った場合、該開環重合により得られたポリエステル鎖の反対側末端には水酸基が形成される。この場合、該水酸基も反応性官能基 R_1 に含まれる。

【0056】

なお、ポリロタキサンの相溶性と反応性を両立する観点から、アルキル鎖、エーテル鎖、エステル鎖、またはこれらのオリゴマー鎖を置換基とし、かつ、該置換基に反応性官能基を 1 つ以上有する態様の置換基が環状分子 T に導入されていることが特に好ましい。20

【0057】

環状分子 T としてシクロデキストリンを使用する場合、水酸基の環状分子 T における残存率は、4 ~ 90 % であることが好ましく、特に 20 ~ 70 % であることが好ましい。水酸基の残存率は、置換基の導入により減じた後のシクロデキストリンの水酸基の数を、シクロデキストリンが元来有していた水酸基の数で除した割合をパーセントで表したものである。水酸基の残存率が 4 % 未満では、ポリロタキサン (B) が上記粘着性高分子または架橋剤と十分に反応できなくなるおそれがある。一方、残存率が 90 % を超えると、同一の環状分子 T において多数の架橋が生じるため環状分子 T 自体が架橋点となり、運動性を著しく拘束され、十分な柔軟性が確保できなくなるおそれがある。30

【0058】

ポリロタキサンのブロック基 B-L は、環状分子 T が直鎖状分子 L により串刺し状になつた形態を保持し得る基であれば、特に限定されない。このような基としては、嵩高い基、イオン性基等が挙げられる。

【0059】

具体的には、ポリロタキサンのブロック基 B-L は、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、アントラセン類等、あるいは、数平均分子量 1,000 ~ 1,000,000 の高分子の主鎖または側鎖等が好ましく、これらのブロック基 B-L は、ポリロタキサン中で 2 種以上混在してもよい。上記の数平均分子量 1,000 ~ 1,000,000 の高分子としては、例えば、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリジメチルシロキサン、ポリアクリル酸エステル等が挙げられる。40

【0060】

上記粘着剤におけるポリロタキサンの配合量は、通常、粘着剤層の固形分中、0.5 ~ 5.0 質量 %、好ましくは 1 ~ 4.0 質量 %、より好ましくは 2 ~ 3.5 質量 % の配合量となる。

【0061】

環状分子 T が直鎖状分子 L により串刺し状に包接される際に環状分子 T が最大限に包接

10

20

30

40

50

される量を100%とした場合、環状分子Tは好ましくは0.1~60%、より好ましくは1~50%、特に好ましくは5~40%の量で直鎖状分子Lに串刺し状に包接される。

【0062】

なお、環状分子Tの最大包接量は、直鎖状分子の長さと環状分子の厚さとにより、決定することができる。例えば、直鎖状分子がポリエチレングリコールであり、環状分子が-シクロデキストリン分子の場合、最大包接量は、実験的に求められている(Macromolecules 1993, 26, 5698-5703参照)。

【0063】

(架橋構造)

上述したように、本発明の粘着剤層は、粘着性高分子がポリロタキサン構造を介して架橋した架橋構造を含む。つまり、図1を参照しながら詳述すると、粘着性高分子A同士が架橋する構造中の少なくとも一部に、ポリロタキサンBの環状分子Tを介して、粘着性高分子A同士が架橋する構造を形成する。このような構造では、環状分子Tが拘束されつつも直鎖状分子Lに沿って運動性を有しているために、図1に示される同一のポリロタキサン中の異なる環状分子Tに結合した粘着性高分子A同士の間隔は、伸張および短縮する。その結果、架橋構造全体としては柔軟性を有し、変形に追従しやすいという特性が発現すると考えられる(以下、架橋間隔可変性と言うことがある。)。ポリロタキサンと粘着性高分子Aは、直接結合して架橋構造を形成していくてもよく、架橋剤を介して粘着性高分子AとポリロタキサンBとが結合して架橋構造を形成してもよい。なお、環状分子Tは、直鎖状分子Lに結合を介して拘束されているわけではなく、図1に示される粘着性高分子A同士は結合していない。したがって、これらの粘着性高分子Aは架橋されているのではなく、擬架橋状態をとっているに過ぎない。一方で、二つの粘着性高分子Aが同一の環状分子Tと結合している場合には、粘着性高分子A同士は結合しているので、真の架橋構造が形成される。また、粘着剤が架橋剤を含有する場合には二つの粘着性高分子Aが架橋剤を介して結合し、真の架橋構造が形成される。粘着剤中では、このような擬架橋構造と真の架橋構造が混在しているはずであるが、このような複合的な構造をもって架橋構造という。

【0064】

ポリロタキサンと粘着性高分子とが直接反応し、架橋構造を形成する場合には、ポリロタキサンの反応性官能基R₁と、粘着性高分子の反応性官能基R₂とは、互いに反応しうる基である。たとえば、一方の反応性官能基を水酸基やカルボキシル基とし、他方の反応性官能基をイソシアネート基とすることで、ポリロタキサンと粘着性高分子とが直接反応し、粘着性高分子がポリロタキサンを介して結合した架橋構造が形成される。

【0065】

また、ポリロタキサンと粘着性高分子とは、後述する架橋剤(C)を介して結合し、架橋構造を形成してもよい。

【0066】

このように、ポリロタキサンを介して粘着性高分子間に架橋構造を形成すると、ポリロタキサンが三次元網目構造体に取り込まれて存在するため、粘着剤を剥離したときに被着体に残渣物が残りにくく、かつ三次元網目構造体中に分子鎖が貫通した環状分子の構造が上述の架橋間隔可変性を示すために高伸長率を有し凹凸追従性が高いという本発明の効果が得られる。

【0067】

本発明の粘着剤は、粘着性高分子(A)の反応性官能基と、ポリロタキサン(B)の反応性官能基を直接に結合させて得ることもできる。この場合、粘着剤の架橋度合(ゲル分率)を制御しようとすると、ポリロタキサンの配合量を変えるか、あるいは反応性官能基量が異なる2種以上のポリロタキサンを用いることになる。しかし、ポリロタキサン(B)の配合量を変更した場合、ポリロタキサン1分子に対し反応する粘着性高分子量も変化する。つまり、ポリロタキサンの配合量を変えると、ポリロタキサンの架橋間隔可変性(粘着剤の柔軟性)が影響を受ける。したがって、粘着剤の架橋度合(ゲル分率)を調整し

10

20

30

40

50

ようとすると、粘着剤の柔軟性が変化することになり、両者を独立に制御することが困難である。また、一分子中に有する反応性官能基の数が異なる2種以上のポリロタキサン(B)を用い、粘着剤の架橋構造に取り込まれるポリロタキサン量を制御することも可能であるが、複数種のポリロタキサンを準備することは手間がかかる。

【 0 0 6 8 】

したがって、架橋剤(C)を添加することにより、架橋の度合いを調整することが好ましい。架橋剤(C)は、粘着性高分子同士を直接架橋するか、ポリロタキサンを介して架橋するため、架橋度合は架橋剤の使用量によりほぼ一義的に決まる。つまり、架橋度合は架橋剤(C)の配合量により独立して制御できる。一方、粘着剤の柔軟性は、ポリロタキサンの架橋間隔可変性により発現すると考えられ、主にポリロタキサンの配合量により制御できる。したがって、架橋剤とポリロタキサンの配合量により、粘着剤の架橋度合と柔軟性をそれぞれ独立して制御できる可能性がある。したがって、本発明では、粘着性高分子(A)とポリロタキサン(B)とは架橋剤(C)を介して結合していることが好ましい。粘着性高分子(A)の反応性官能基 R₂ とポリロタキサン(B)の反応性官能基 R₁ は同一であることが好ましく、ともに水酸基であることがさらに好ましい。これにより、架橋剤は R₁ と R₂ の両方と反応し得る官能基を選択することなく単一の反応性官能基を分子内に2個以上有していれば足りることとなる。また、環状分子 T として、ポリロタキサン形成に適しているシクロデキストリンを用いれば、反応性官能基 R₂ を水酸基とすることが容易である。さらに、 R₁ と R₂ がともに水酸基であれば、水酸基との反応性の高いイソシアート系架橋剤を用いた場合に、ポリロタキサン(B)の環状分子と粘着性高分子の間に結合を生じさせることが容易となる。

【 0 0 6 9 】

(架橋剤)

架橋剤(C)として、ポリロタキサンが有する反応性官能基 R₁ および粘着性高分子が有する反応性官能基 R₂ と反応可能な架橋性基 R₃ を有する二官能以上の化合物を用いることができる。また、架橋剤(C)が、架橋性基 R₄ として、反応性官能基 R₁ とのみ反応し得る官能基を有し、かつ、少なくとも反応性官能基 R₂ と反応し得る架橋性基 R₅ を有する構成としてもよいし、その逆でもよい。

以下では、反応性官能基 R₁ および反応性官能基 R₂ と反応し得る架橋性基 R₃ を有する架橋剤(C)を例にとり説明する。なお、上述のとおり、粘着性高分子(A)の反応性官能基 R₂ とポリロタキサン(B)の反応性官能基 R₁ が同一であれば、 R₃ として、 R₁ と R₂ の異なる二種の官能基と反応し得る官能基を選択する必要がない。

【 0 0 7 0 】

架橋剤(C)が有する架橋性基 R₃ は、例えば、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ビニル基、アクリロイル基等が挙げられ、イソシアート基、エポキシ基が好ましく、特にイソシアート基が好ましい。これらの架橋性基 R₃ は、架橋剤(C)中で2種以上混在していてもよい。

【 0 0 7 1 】

ポリロタキサン(B)の反応性官能基 R₁ が水酸基、粘着性高分子(A)の反応性官能基 R₂ が水酸基、架橋剤(C)の架橋性基 R₃ がイソシアート基であると、反応が容易で制御可能な速度で進行するため、反応性官能基 R₁ と反応性官能基 R₂ との反応性のバランスをとりやすい。また、これらの架橋性基を有する化合物は、汎用性が高く、材料の種類が豊富で入手も容易でありコストも低く抑えることができる。

【 0 0 7 2 】

架橋剤(C)としては、例えば、キシリレンジイソシアート、ヘキサメチレンジイソシアート、トリレンジイソシアート、イソホロンジイソシアート、それらのアダクト体(例えばトリメチロールプロパンアダクト体)等のイソシアート系化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールグリシジルエーテル、それらのアダクト体等のエポキシ系化合物、N,N-ヘキサメチレン-1,6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、それらの

10

20

30

40

50

アダクト体等のアジリジン系化合物等が挙げられ、中でもイソシアート系化合物が好ましい。

【0073】

架橋剤 (C) の粘着剤層中における配合量は、後述する「1 + - -」で表される架橋後に残存している反応性官能基の量の程度を示す値を目安に決定されるが、通常、粘着剤中の固形分中、1~30質量%、好ましくは2~25質量%、より好ましくは3~20質量%の配合量となる。

【0074】

粘着性高分子 (A) が有する反応性官能基と、ポリロタキサン (B) が有する反応性官能基が同一であり、粘着性高分子 (A) が有する反応性官能基の数を1としたときの、ポリロタキサン (B) が有する反応性官能基 (X) の数の相対比と、架橋剤 (C) が有する架橋性基の数の相対比について、1 + - - 1.2 であることが好ましい。ここで、各成分が有する反応性官能基または架橋性基の数は、その成分の1質量部当たりの反応性官能基または架橋性基の数に、粘着剤層の形成に際し配合したその成分の質量部数を乗じて得る。粘着性高分子 (A) の反応性官能基、ポリロタキサン (B) の反応性官能基、および架橋剤 (C) の架橋性基がこのような関係を持つことで、反応性官能基に対して架橋性基の数が不足することはない。このため、ポリロタキサン (B) の大部分が三次元網目構造に取り込まれ、取り込まれずに残留したポリロタキサン (B) に起因した残渣物がシートの剥離後に被着体表面に発生することを抑制できる。この値のとる範囲としては、1 + - - 0.6 であることがより好ましく、1 + - - 0.55 であることがさらに好ましい。このような範囲とすることで、パーティクルと呼ばれる被着体表面に発生する微小な残渣も抑制される傾向がある。また、1 + - - は、好ましくは-2以上であり、さらに好ましくは-1.5以上である。1 + - - が小さすぎることは反応性官能基 (X) に対して架橋性基が過剰に存在することを意味し、未反応の架橋剤 (C) が粘着剤層中に残存し、被着体を汚染したり、残存している架橋剤が粘着剤層の形成後に経時の特性変化の原因となったりする懸念がある。

【0075】

(その他の成分)

粘着剤は、上記成分 (A) および (B) 、ならびに必要に応じ (C) からなる架橋構造を含むが、成分 (A) ~ (C) のみでは塗工が困難な場合が多いため、希釈して粘着剤溶液として塗布、乾燥して粘着剤を形成することが好ましい。この際に用いる溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレンなどのハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノールなどのアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、イソホロン、シクロヘキサンなどのケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、エチルセロソルブなどのセロソルブ系溶剤などが用いられる。

【0076】

このようにして調製された粘着剤溶液の濃度・粘度は、塗工可能な範囲であればよく、特に制限されず、状況に応じて適宜選定することができる。さらに、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤、帯電防止剤、拡散剤等、粘着付与剤、顔料、染料、フィラー、エネルギー線硬化性樹脂、光重合開始剤の各種添加剤を添加して粘着剤溶液とすることができる。これらの他の成分は、粘着剤層を形成する全固形分に対し、10質量%以下の割合で含まれていても良い。なお、粘着剤溶液を得るに際して、溶剤等の添加は必要条件ではなく、粘着剤組成物が塗工可能な粘度等であれば、溶剤を添加しなくてもよい。この場合、粘着剤がそのまま粘着剤溶液と同様に取り扱われる。

【0077】

(粘着剤層の物性)

粘着剤層の厚み 1 mm としたときの破断伸度は 100% 以上であることが好ましい。これにより粘着剤層の被着体凹凸への埋め込み性が向上する。粘着剤層は、ポリロタキサン

10

20

30

40

50

(B) が取り込まれた三次元網目構造を含有するため所定の架橋間隔可変性により破断伸度が増加する。また、剥離時の粘着剤層のちぎれが発生しにくいので、シート剥離時の残渣物の発生はより効率的に抑制される。破断伸度は 120 %以上がより好ましく、140 % ~ 500 %であることがさらに好ましい。破断伸度が大きすぎるのは、粘着剤層が凝集性を失している結果であり、被着体への粘着剤層の残渣物が増加する傾向がある。

【0078】

粘着剤層のゲル分率は 90 %以上であることが好ましく、95 %以上がより好ましい。これにより、シート剥離後の被着体表面への残渣物の発生が効率的に抑制される。粘着剤層のゲル分率は、上記架橋剤の配合量を多くすると、増大する傾向にある。

【0079】

粘着剤層の 25 % における貯蔵弾性率は 0.1 MPa 以上であることが好ましく、0.2 ~ 3 MPa がより好ましく、0.3 ~ 2 MPa であることがさらに好ましい。これにより、被着体を安定して保持することができ、またシート剥離後の被着体表面への残渣物の発生が効率的に抑制される。粘着剤層の貯蔵弾性率は、上記架橋剤の配合量を多くすると、増大する傾向にある。本発明の粘着剤層は、粘着性高分子がポリロタキサン構造を介して架橋した構造からなるため、貯蔵弾性率がこのように低い領域にあるにもかかわらず、被着体表面への残渣物が発生しにくい。

【0080】

粘着剤層は、エネルギー線硬化性樹脂を含有しないことが好ましい。このような構成をとることで、エネルギー線硬化性を有しない。したがって、ウエハに所定の加工を行った後、エネルギー線硬化工程を経ずに剥離する工程に適用され、エネルギー線硬化工程を省略できるので効率的である。なお、本発明の作用効果が妨げられない限り、粘着剤層にエネルギー線硬化性樹脂を配合してもよい。

【0081】

(ウエハ加工用粘着シート)

粘着剤層は、上記の粘着剤および所望に添加される添加剤からなる単層の粘着剤層であっても、2層以上の積層構造であってもよい。粘着剤の厚みは特に限定はされず、通常は 5 ~ 100 μm、好ましくは 10 ~ 80 μm、さらに好ましくは 20 ~ 60 μm 程度である。粘着剤層の厚さが薄くなると粘着性や表面保護機能が低下するおそれがある。また、粘着剤が 2層以上の積層構造を有する場合には、粘着剤層の全厚が上記範囲にあり、積層構造が前記粘着剤を含む厚さ 5 ~ 200 μm 程度の層であればよい。さらに、粘着剤層は、上記基材の片面にのみ形成されていてもよく、両面に形成されていてもよい。

【0082】

また、粘着シートの使用前に粘着剤層を保護するために、剥離シートが積層されていてもよい。剥離シートは、特に限定されるものではなく、剥離性の表面を有する種々のシートが用いられる。このような剥離シートとしては、具体的には、ポリエチレンシート、ポリプロピレンシート、ポリブテンシート、ポリブタジエンシート、ポリメチルペンテンシート、ポリ塩化ビニルシート、塩化ビニル共重合体シート、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリブチレンテレフタレートシート、ポリウレタンシート、エチレン酢ビシート、アイオノマー樹脂シート、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体シート、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体シート、ポリスチレンシート、ポリカーボネートシート、フッ素樹脂シート、低密度ポリエチレン(LDPE)シート、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)シート、およびその水添加物または変性物等からなるシートなどが用いられる。またこれらの架橋シートも用いられる。上記の基材は 1種単独でもよいし、さらにこれらを 2種類以上組み合わせた複合シートであってもよい。

【0083】

剥離シートとしては、上記したようなシートの一方の表面に剥離処理を施したシートが好ましい。剥離処理に用いられる剥離剤としては、特に限定はないが、シリコーン系、フッ素系、アルキッド系、不飽和ポリエステル系、ポリオレフィン系、ワックス系等が用いられる。特にシリコーン系の剥離剤が低剥離力を実現しやすいので好ましい。剥離シート

10

20

30

40

50

に用いるシートがポリオレフィンシートのようにそれ自身の表面張力が低く、粘着層に対し低剥離力を示すものであれば、剥離処理を行わなくてもよい。

【0084】

剥離処理の方法としては、剥離剤をそのまま無溶剤で、または溶剤希釈やエマルション化して、グラビアコーティング、マイヤーバーコーティング、エアナイフコーティング、ロールコーティング等により該シートに塗布し、加熱または紫外線あるいは電子線の照射により硬化させて剥離層を形成する。

【0085】

上記の剥離シートの厚さは、好ましくは12μm以上であり、さらに好ましくは15～1000μm、特に好ましくは50～200μmである。

10

【0086】

粘着シートの25mm幅にカットされた状態での、シリコンウエハミラー面からの剥離時の粘着力は、5000mN/25mm以下であることが好ましく、100～4000mN/25mmであることがより好ましく、300～3000mN/25mmであることがさらに好ましく、300～2500mN/25mmであることが特に好ましい。通常、粘着シートの粘着力が高くなると、凹凸追従性が向上する傾向がある。これは、凹凸に起因して粘着剤層が被着体から剥がれようとする力に対して、粘着力が対抗できるようになるためである。しかしながら、粘着力が高い場合、被着体面への残渣物の発生が増加する傾向にあり、また、粘着シートの剥離が困難になったり、剥離により被着体を破損したりするおそれがある。本発明の粘着シートは、上述のように粘着性高分子がポリロタキサンを介して架橋した架橋構造を含むため、このように低粘着力であっても凹凸に追従することができ、かつ被着体表面への残渣物の発生を抑制できる。

20

粘着力が低すぎる場合には粘着シートの研削中の浮き、剥がれが生じやすく、研削水の浸入を生ずるおそれがある。

【0087】

(ウエハ加工用粘着シートの製造)

本発明のウエハ加工用粘着シートは、基材上に、粘着剤層を形成する粘着剤を公知の塗工装置により適宜の厚さに塗布、乾燥し、80～150程度の温度で加熱することにより各成分の反応性官能基および架橋性基を架橋することで製造できる。塗工装置としては、ロールコーティング、ナイフコーティング、ロールナイフコーティング、ファウンテンダイコーティング、スロットダイコーティング、リバースコーティングなどが挙げられる。粘着剤層上には、粘着剤面を保護するために剥離シートを貼り合わせることが好ましい。また粘着剤層を剥離シート上に設け、さらに基材に転写することで製造してもよい。

30

【0088】

本発明の粘着シートは、下記に示すように半導体ウエハの加工に用いることが出来る。

【0089】

(ウエハ裏面研削方法)

ウエハの裏面研削においては、表面に回路が形成された半導体ウエハの回路面にウエハ加工用粘着シートを貼付して回路面を保護しつつウエハの裏面を研削し、所定厚みのウエハとする。

40

【0090】

半導体ウエハはシリコンウエハであってもよく、またガリウム・砒素などの化合物半導体ウエハであってもよい。ウエハ表面への回路の形成はエッチング法、リフトオフ法などの従来より汎用されている方法を含む様々な方法により行うことができる。また、ウエハ表面にはバンプ(電極)が形成されていてもよく、バンプは、メッキや半田により形成することができる。半導体ウエハの回路形成工程において、所定の回路が形成される。このようなウエハの研削前の厚みは特に限定はされないが、通常は500～1000μm程度である。

【0091】

裏面研削は粘着シートが貼付されたままグラインダーおよびウエハ固定のための吸着テ

50

ーブル等を用いた公知の手法により行われる。粘着シートは、適度な破断伸度と貯蔵弾性率を有するため、ウエハ裏面研削時にウエハに強い剪断力が負荷されても、ウエハの振動、位置ズレが防止でき、ウエハ裏面を平坦、かつ極薄にまで研削することができる。裏面研削工程の後、研削によって生成した破碎層を除去する処理が行われてもよい。裏面研削後の半導体ウエハの厚みは、特に限定はされないが、好ましくは10～300μm、特に好ましくは25～200μm程度である。

【0092】

裏面研削工程後、回路面から粘着シートを剥離する。本発明の粘着シートによれば、粘着剤層が、ウエハの裏面研削時にはウエハを確実に保持し、また切削水の回路面への浸入を防止できる。また、粘着シートの剥離時にウエハ表面に残着する粘着剤残渣も低減される。

10

【0093】

(ウエハダイシング方法)

本発明の粘着シートはダイシングシートとして使用することもできる。本発明の粘着シートは、粘着剤層が凹凸追従性と残渣抑制性能を有しているために、貼付面に凹凸を有するウエハに貼付してダイシングを行う工程に用いるダイシングシートに好適に用いられる。

【0094】

ダイシングシートとして使用する際は、ウエハの表面に本発明の粘着シートを貼付して、ウエハを切断する場合に好適である。ダイシングシートの貼付は、マウンターと呼ばれる装置により行われるのが一般的だが特に限定はされない。

20

【0095】

半導体ウエハの切断手段は特に限定はされない。一例としてウエハの切断時にはダイシングシートの周辺部をリングフレームにより固定した後、ダイサーなどの回転丸刃を用いるなどの公知の手法によりウエハのチップ化を行う方法などが挙げられる。またレーザー光を用いたダイシング法であってもよい。

【0096】

(先ダイシング法によるダイシング方法)

さらにまた、本発明の粘着シートは、特に先ダイシング法によるウエハのチップ化において好ましく用いられ、具体的には、

30

回路が表面に形成された半導体ウエハ表面からそのウエハ厚さよりも浅い切込み深さの溝を形成し、

該回路形成面に、上記粘着シートを表面保護シートとして貼付し、

その後上記半導体ウエハの裏面研削をすることでウエハの厚みを薄くするとともに、最終的には個々のチップへの分割を行ない、

チップをピックアップする工程を含む半導体チップの製造方法に好ましく用いられる。より具体的には、以下のような工程からなる半導体チップの製造方法に用いられる。

【0097】

第1工程：複数の回路を区画するウエハの切断位置に沿って所定の深さの溝をウエハ表面から削成する。

40

【0098】

第2工程：前記ウエハの表面全体を覆う状態に本発明の粘着シートを貼付する。

【0099】

第3工程：前記溝の底部を除去し、所定の厚さになるまでウエハの裏面を研削して個々のチップに分割する。研削時には、研削屑や研削熱を除去するために研削面に水（研削水）を供給しつつ研削を行う。この際、本発明の粘着シートを用いることで、チップと粘着剤層との間に高い密着性が得られるため、回路面への研削水の滲入がなく、チップの汚染を防止できる。また、先ダイシング法においては、溝の形成された面に表面保護シートを貼付するため溝のエッジ部（溝の非形成部における溝との境界）に粘着剤残渣が発生しやすいが、本発明の粘着剤は凝集性が高いため、エッジ部の粘着剤残渣が発生しにくい。

50

【0100】

その後、所定の方法でチップのピックアップを行う。また、チップのピックアップに先立ち、ウエハ形状に整列した状態のチップを、他の粘着シートに転写し、その後、チップのピックアップを行ってもよい。

【0101】

本発明の粘着シートを、このような先ダイシング法による半導体装置の製造工程に用いる場合は、裏面研削によりチップ化する際のチップクラックの防止や、分割されたチップのカーフ幅の縮み防止のため、基材は、ポリエチレンテレフタレートフィルムやポリエチレンナフタレートフィルムのように比較的剛性の大きなフィルムを用いることが望ましい。

10

【実施例】

【0102】

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例における各種物性の評価は以下のように行った。

【0103】

(粘着力測定)

23、50%RHの環境下、実施例および比較例の粘着シートを25mm幅にカットし、直径6インチ、厚さ600μmのシリコンウエハのミラー面に重量5kgのローラーを1往復させて貼付し、同環境下に20分間静置した後、300mm/分の速度で180度剥離粘着力を測定した。

20

【0104】

(ゲル分率測定)

剥離フィルム(SP-PET381031、リンテック株式会社製)上に、実施例および比較例の粘着剤を塗工し、乾燥を行い剥離フィルム(SP-PET381031、リンテック株式会社製)と貼り合わせを行い、剥離フィルムに挟持された基材を有しない粘着剤単層シートを作製した。粘着剤単層シートを23、湿度50%の雰囲気化で1週間放置した後、粘着剤単層シートから約0.1gの相当の粘着剤単層シートを切り出し、折り畳んでテトロン(商品名)製のメッシュ(#400)に包み、酢酸エチルを溶剤としたソックスレー抽出装置(東京硝子器械社製、脂肪抽出器)による還流で粘着剤の非ゲル分を抽出し、初期の質量との比よりゲル分率を算出した。

30

【0105】

(動的粘弹性測定)

ゲル分率測定と同様に粘着剤単層シートを作製した。粘着剤単層シートを複数積層し、厚みが1mmになるようにラミネートを繰り返した。その積層した粘着剤をAdvanced Rheometric Expansion System(Rheometric Scientific社製)により測定した。弾性率については周波数1Hz(6.28rad/sec)における-20~120の貯蔵弾性率を測定し、25の値をとった。

【0106】

(破断伸度測定)

ゲル分率測定と同様に粘着剤単層シートを作製した。この粘着剤単層シートを複数積層し、厚みが1mmになるようにラミネートを繰り返した。その試料を長さ100mm、幅15mmにカットし、Autograph AG-1S 100N(島津製作所製)にて、速度200mm/minにて0~400mm引っ張った。その時の破断伸度を測定した。

40

【0107】

(被着体面凹凸の追従性)

1cm×1cm、厚み25μmのシリコンチップを6インチのシリコンウエハ上に置き、その上から粘着シートをラミネートした。23 60%相対湿度下に24時間静置した後、粘着シートが貼付できずに発生した空隙(シリコンチップにより構成される段差の下

50

部に発生する粘着剤が追従できずに接触していない領域)の幅を測定し、その幅が 500 μm 以下の場合を「良好」、500 μm を超える場合を「不良」とした。

【0108】

(パーティクル測定)

粘着シートをシリコンウェハミラー面上に、5 kg のローラーを 1 往復させて荷重をかけ、ラミネートし、23 60% 相対湿度下に 1 時間静置した後、シート片を剥離速度 12 m / min、剥離角度 180° で剥離し、ウェハ表面検査装置 [S 6600 (日立エンジニアリング社製)] により測定を行い、ウェハ上の 0.27 μm 以上の残渣物の個数を測定した。

【0109】

(ハーフカットダイシングウェハのエッジ部の残存粘着剤の確認)

ハーフカットダイシングしたシリコンウェハに粘着テープをウェハテープラミネータ A dwi11 RAD-3510 (リンテック(株)社製) にて貼り付け速度 5.0 mm / sec で貼付し、23 60% 相対湿度下に 1 時間静置した後に Autograph AG-1S 100N (島津製作所製) にて剥離速度 120 mm / min で 180° の角度で剥離した。剥離の際にカーブに残った粘着剤を倍率 1000 倍の電子顕微鏡にて縦 5ヶ所、横 5ヶ所観察した。残存粘着剤が確認されなかった場合を「良好」、確認された場合を「不良」とした。

【0110】

(実施例 1)

アクリル系粘着剤 (アクリル酸ブチルおよびメタクリル酸メチルを主成分とし、2-ヒドロキシエチルアクリレートに由来する構成単位の含有量が 5 重量 % である共重合体、重量平均分子量 60 万、ガラス転移温度 -43.6、固体分 40 重量 %) 100 質量部とイソシアート系架橋剤 (東洋インキ製造社製、BHS-8515、固体分 37.5 重量 %) 10 質量部とポリロタキサン (セルム スーパーポリマー A1000、アドバンスト・ソフト・マテリアルズ株式会社製、固体分 35 重量 %、) 9.6 質量部を混合した粘着剤を、剥離材 (S P - P E T 381031、リンテック株式会社製) の上に乾燥後の厚さが 40 μm となるように塗布し、100 で 1 分間乾燥させ、剥離材上に粘着剤層を形成させた。この粘着剤層の露出面を、厚さ 110 μm の低密度ポリエチレンフィルムに貼り合わせて粘着シートを作製した。なお、質量部数は、溶液状態での質量である (以下、同様。)。粘着剤層の物性および粘着シートの貼付 / 剥離試験結果を表 1 に示す。

【0111】

アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比、アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのイソシアート化合物のイソシアート基の数の比、および 1+ - を表 1 に示す。なお、1+ - の計算方法の一例として本例の場合を表 2 に示す。また、各成分の単位重量当たりの反応性官能基 (水酸基) または架橋性基 (イソシアート基) の数を表 2 に示す。

【0112】

(実施例 2)

実施例 1 と同じアクリル系粘着剤 100 質量部とイソシアート系架橋剤 (東洋インキ製造社製、BHS-8515) 10 質量部とポリロタキサン 3.8 質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比、アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのイソシアート化合物のイソシアート基の数の比、および 1+ - 並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付 / 剥離試験結果を表 1 に示す。

【0113】

(実施例 3)

実施例 1 と同じアクリル系粘着剤 100 質量部とイソシアート系架橋剤 (東洋インキ製造社製、BHS-8515) 8 質量部とポリロタキサン 6.1 質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。アクリル系粘着剤の水酸基の

10

20

30

40

50

数を 1 としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比 、アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのイソシアナート化合物のイソシアナート基の数の比 、および 1 + - 並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付 / 剥離試験結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 4 】

(実施例 4)

実施例 1 と同じアクリル系粘着剤 100 質量部とイソシアナート系架橋剤（東洋インキ製造社製、BHS-8515）8 質量部とポリロタキサン 3.0 質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比 、アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのイソシアナート化合物のイソシアナート基の数の比 、および 1 + - 並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付 / 剥離試験結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 1 5 】

(実施例 5)

実施例 1 と同じアクリル系粘着剤 100 質量部とイソシアナート系架橋剤（東洋インキ製造社製、BHS-8515）10 質量部とポリロタキサン 19.2 質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比 、アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのイソシアナート化合物のイソシアナート基の数の比 、および 1 + - 並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付 / 剥離試験結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 6 】

(実施例 6)

実施例 1 と同じアクリル系粘着剤 100 質量部とイソシアナート系架橋剤（東洋インキ製造社製、BHS-8515）8 質量部とポリロタキサン 15.4 質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比 、アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのイソシアナート化合物のイソシアナート基の数の比 、および 1 + - 並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付 / 剥離試験結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 1 7 】

(実施例 7)

実施例 1 と同じアクリル系粘着剤 100 質量部とイソシアナート系架橋剤（東洋インキ製造社製、BHS-8515）4 質量部とポリロタキサン 15.4 質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比 、アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのイソシアナート化合物のイソシアナート基の数の比 、および 1 + - 並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付 / 剥離試験結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 1 8 】

(実施例 8)

実施例 1 と同じアクリル系粘着剤 100 質量部とイソシアナート系架橋剤（東洋インキ製造社製、BHS-8515）4 質量部とポリロタキサン 7.7 質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比 、アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのイソシアナート化合物のイソシアナート基の数の比 、および 1 + - 並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付 / 剥離試験結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 1 9 】

(実施例 9)

実施例 1 と同じアクリル系粘着剤 100 質量部とイソシアナート系架橋剤（東洋インキ製造社製、BHS-8515）4 質量部とポリロタキサン 3.0 質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比 、アクリル系粘着剤の水酸基の数を 1 としたときのイソシアナート化合物のイソシアナート基の数の比 、および 1 + -

50

並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付 / 剥離試験結果を表 1 に示す。

並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付／剥離試験結果を表1に示す。

【0120】

(実施例10)

実施例1と同じアクリル系粘着剤100質量部とイソシアナート系架橋剤(東洋インキ製造社製、BHS-8515)30.19質量部とポリロタキサン38.4質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例1と同様にして粘着シートを得た。アクリル系粘着剤の水酸基の数を1としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比、アクリル系粘着剤の水酸基の数を1としたときのイソシアナート化合物のイソシアナート基の数の比、および1+ - 並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付／剥離試験結果を表1に示す。

10

【0121】

(実施例11)

実施例1と同じアクリル系粘着剤100質量部とイソシアナート系架橋剤(東洋インキ製造社製、BHS-8515)40.3質量部とポリロタキサン76.8質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例1と同様にして粘着シートを得た。アクリル系粘着剤の水酸基の数を1としたときのポリロタキサンの水酸基の数の比、アクリル系粘着剤の水酸基の数を1としたときのイソシアナート化合物のイソシアナート基の数の比、および1+ - 並びに粘着剤層の物性および粘着シートの貼付／剥離試験結果を表1に示す。

【0122】

(比較例1)

20

実施例1と同じアクリル系粘着剤100質量部に対して、イソシアナート系架橋剤(東洋インキ製造社製、BHS-8515)20質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例1と同様にして粘着シートを得た。

【0123】

(比較例2)

実施例1と同じアクリル系粘着剤100質量部に対して、イソシアナート系架橋剤(東洋インキ製造社製、BHS-8515)0.2質量部を混合した粘着剤を用いた以外は、実施例1と同様にして粘着シートを得た。

【0124】

【表 1】

表 1	粘着剤組成(質量部)		官能基:架橋性基(注) 相対比		粘着剤層物性		貼付／剥離試験	
	粘着性高分子	ポリロタキサン	架橋剤(α)	粘着性高分子	ポリロタキサン(β)	粘着力	ゲル分率	被着体凹凸追従性
実施例1	100	9.6	10.0	1	0.25	0.99	0.26	730
2	100	3.8	10.0	1	0.1	0.99	0.11	620
3	100	6.1	8.0	1	0.16	0.79	0.37	1735
4	100	3.0	8.0	1	0.08	0.79	0.29	1770
5	100	19.2	10.0	1	0.5	0.99	0.51	2300
6	100	15.4	8.0	1	0.40	0.79	0.61	2360
7	100	15.4	4.0	1	0.40	0.4	1.00	3530
8	100	7.7	4.0	1	0.20	0.4	0.80	3200
9	100	3.0	4.0	1	0.08	0.4	0.68	2745
10	100	38.4	30.2	1	1.00	3	-1.00	1980
11	100	76.8	40.3	1	2.00	4	-1.00	2200
比較例1	100	20				280	98.0	148
2	100	0.2				8540	70.0	0.25
							>500	良好
							>10000	不良
								良好
								不良

(注)粘着性高分子が有する水酸基の数を1とし、ポリロタキサンが有する水酸基の数の相対比を α と、架橋剤(C)が有するイソシナネート基の数の相対比

【表2】

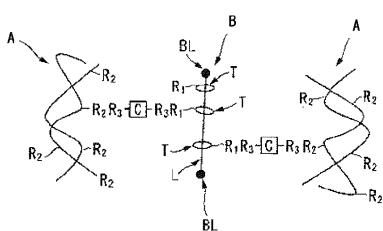
表2

	アクリル系重合体	ポリ ロタキサン	イソシアネート 系架橋剤	
(i) 単位重量当たりの反応性官能基または架橋性基の数[mol/g]	0.000431	0.00130	0.00457	
(ii) 実施例1配合量[質量部]	100	9.6	10	
(iii) 固形分	40.0%	35.0%	37.5%	
(iv) 実施例1配合量[固体分換算質量部] (ii) × (iii) ÷ 100	40	3.36	3.75	
(v) 各成分が有する官能基の数[mol] (i) × (iv))	0.0172	0.0044	0.0171	
	この数を1とする。	α	β	$1 + \alpha - \beta$
ポリマーの水酸基の数を1としたときの各成分の官能基の数 (各成分の(v)の値 ÷ アクリル系共重合体の(v)の値)	1	0.25	0.99	0.26

10

【図1】

図1



フロントページの続き

審査官 儀同 孝信

(56)参考文献 特開2009-120759(JP, A)
特開2006-241396(JP, A)
国際公開第2007/097365(WO, A1)
国際公開第2010/067744(WO, A1)
国際公開第01/083566(WO, A1)
特許第4482633(JP, B2)
国際公開第2009/136618(WO, A1)
国際公開第2010/024431(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304
C09J 7/02
C09J 201/02
H01L 21/301