

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5865391号
(P5865391)

(45) 発行日 平成28年2月17日(2016.2.17)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl.

F I

C 0 9 J 123/04	(2006.01)	C O 9 J 123/04
C 0 9 J 175/04	(2006.01)	C O 9 J 175/04
C 0 9 J 127/12	(2006.01)	C O 9 J 127/12
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C O 9 J 11/06
C 0 9 J 183/07	(2006.01)	C O 9 J 183/07

請求項の数 11 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2013-546243 (P2013-546243)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月16日(2011.12.16)
 (65) 公表番号 特表2014-503655 (P2014-503655A)
 (43) 公表日 平成26年2月13日(2014.2.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/065346
 (87) 国際公開番号 W02012/087780
 (87) 国際公開日 平成24年6月28日(2012.6.28)
 審査請求日 平成26年8月6日(2014.8.6)
 (31) 優先権主張番号 61/424,860
 (32) 優先日 平成22年12月20日(2010.12.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 514056229
 ヘンケル アイピー アンド ホールディ
 ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ
 ンクテル ハフツング
 ドイツ連邦共和国 40589 デュッセ
 ルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博
 (74) 代理人 100129610
 弁理士 小野 暁子
 (72) 発明者 リー、 ビョンチュル
 アメリカ合衆国 90630 カリフォル
 ニア州 サイプレス ダイヤモンド コー
 ト 8950

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性ダイシングダイ接合テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ペンダント炭素 - 炭素不飽和を有する感圧接着剤ポリマーであって、ポリエチレン骨格および少なくとも 1 つのペンダントアクリロイルウレタン基を有する前記感圧接着剤ポリマー (A) と、

(B) 炭素 - 炭素不飽和で末端封止された疎水性ポリマーであって、ビニル末端シロキサンポリマーおよび / またはビニル末端フルオロポリマーである前記疎水性ポリマー (B) と、を含む、
 感圧接着剤組成物。

【請求項 2】

前記疎水性ポリマー (B) のすべての末端が、炭素 - 炭素不飽和で末端封止されている、請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 3】

さらに、前記感圧接着剤ポリマー (A) および前記疎水性ポリマー (B) を部分的に架橋するのに有効な量でポリイソシアネートを含む、請求項 1 または 2 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 4】

前記ポリイソシアネートが、前記感圧接着剤ポリマー (A) および前記疎水性ポリマー (B) を架橋している、請求項 3 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 5】

10

20

前記ポリイソシアネートが、ジイソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、および 1,5-ナフタレンジイソシアネートからなる群より選択される、請求項 3 または 4 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 6】

前記組成物が UV 照射による光硬化性を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の感圧接着剤組成物と接触している支持層と、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の感圧接着剤組成物と接触しているダイ接合接着剤層とを含む、光硬化性ダイシングダイ接合テープ。

10

【請求項 8】

光硬化する前に、前記感圧接着剤組成物がダイ接合接着剤層に接着し、光硬化の後に、前記感圧接着剤組成物がダイ接合接着剤層から剥離する、請求項 7 に記載の光硬化性ダイシングダイ接合テープ。

【請求項 9】

前記感圧接着剤組成物が UV 照射による光硬化性を有する、請求項 7 または 8 に記載の光硬化性ダイシングダイ接合テープ。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の疎水性ポリマー (B) 存在下で、ポリエチレン鎖およびペンダントヒドロキシル基を有する前駆体ポリマーと、エチレン性不飽和イソシアネートとを反応して、請求項 1 に記載の感圧接着剤ポリマー (A) を調製する工程を含む、請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物の製造方法。

20

【請求項 11】

請求項 1 に記載の疎水性ポリマー (B) 存在下で、ポリエチレン鎖およびペンダントイソシアネート基を有する前駆体ポリマーと、アクリロイル基を含有する活性水素化物とを反応して、請求項 1 に記載の感圧接着剤ポリマー (A) を調製する工程を含む、請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本出願は、2010年12月20日に出願された米国仮特許出願番号第61/424,860号の利益を主張し、その内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、半導体デバイスの製造において使用される、ポリオレフィンベースフィルム上に塗布された光硬化性の感圧接着剤に関する。

【背景技術】

【0003】

半導体ウエハ、例えば、シリコンまたはガリウムヒ素から製造されるようなものは、最初は、個々の半導体よりも大きなサイズで製造される。典型的にはウエハは薄く研磨され、小さな個々の半導体ダイにカットされ、次いで、それらは所望の基体に移送され、接着される。こうした操作の間にウエハを支持し、所望の基体にダイを接合する処理の簡素化のために、ウエハはダイ接合接着剤層および感圧接着剤層を有する支持テープに接着され、その感圧接着剤層は接着剤層および支持テープの間に位置している。

40

【0004】

その工程の後、感圧接着剤層は硬化され、かつ UV 照射で硬化され、そのことによって、それはダイ接合に使用される接着剤層から剥離される。こうした操作においては、感圧接着剤が光硬化の前に強く接着し、光硬化の後に滑らかに、かつ容易に剥離するようにその接着力を制御することは重要である。硬化後に滑らかに剥離できることは、後続の製造ステップのために特に重要である。従来の UV 硬化性の感圧接着剤は、必ずしも滑らかに分離するとは限らない。従って、半導体の製造で使用するための改善された剥離性能を有

50

【発明の概要】

【 0 0 0 5 】

【 0 0 0 6 】

【 0 0 0 7 】

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

【 0 0 0 9 】

【 0 0 1 0 】

【 0 0 1 1 】

イソシアネート化合物との重合に適したエチレン性不飽和モノマーは、イソシアネート基に対して不活性な任意のエチレン性不飽和モノマーである。エチレン性不飽和モノマーの例としては、脂肪族共役ジエン、例えば、ブタジエンおよびイソプレン；モノビニリデン芳香族モノマー、例えば、スチレン、*p*-メチルスチレン、(*t*-ブチル)スチレン、

クロロスチレン、シアノスチレンおよびブロモスチレン；
- エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステル、例えば、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート；
- エチレン性不飽和ニトリル、無水物およびアミド、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - (ジメチルアミノメチル) アクリルアミド；
ビニルエステル、例えば、ビニルアセテート；
ビニルエーテル；
ビニルケトン；
ビニルおよびビニリデンハライドが挙げられる。他のエチレン性不飽和モノマーは、さらに本明細書において列挙される。1つの実施形態では、エチレン性不飽和モノマーは、スチレン、ブチルアクリレートおよびメチルメタクリレートからなる群より選択される。

【0012】

イソシアネートモノマーの他のモノマーに対する相対的な割合は、ポリマー前駆体上に少なくとも1つのイソシアネート基、好ましくは少なくとも2つのイソシアネート基が存在する限り特に重要ではない。典型的には、全モノマーを基準として、約10から約50モル%のイソシアネートモノマーおよび約50から約90モル%の他のモノマーが存在する。

【0013】

ポリマー前駆体と活性水素アクリロイル化合物との反応は、ウレタン触媒、例えば、アミンもしくは第一スズオクトエートまたはジブチル錫ジラウレートのような有機金属触媒の存在下で実施される。ウレタン反応を実施するために採用される条件は、当業者に公知である。前駆体ポリマーのイソシアネート基の量は、好ましくは化学量論量、または活性水素化合物の活性水素基よりわずかに過剰量である。

【0014】

活性水素アクリロイル化合物は、アクリロイル基および活性水素部分構造を有する任意のものであってよい。具体的な活性水素部分は、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SH$ および $-CONH-$ である。例示的な活性水素モノマーとしては、アクリル酸のアミノヒドロカルビルおよびヒドロキシヒドロカルビルエステル、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アミノエチルアクリレート、N - (メチル) アクリルアミド、N - (メチロール) アクリルアミドおよびN - (アミノメチル) アクリルアミド；アクリル酸；およびアクリル酸のメルカプトアルキルエステル、例えば、メルカプトエチルアクリレートが挙げられる。1つの実施形態では、活性水素化合物は、ヒドロキシエチルアクリレートである。

【0015】

他の方法では、本発明の感圧接着剤ポリマー(A)は、(1)エチレン性不飽和基の付加重合を起こすのに十分な条件下、ヒドロキシル基およびエチレン性不飽和を共に含有するモノマーを、単独で、または他のエチレン性不飽和モノマー(単数または複数)との組合せで重合し、それによりポリエチレン鎖およびペンダントヒドロキシル基を有する前駆体ポリマーを形成すること、および(2)前駆体ポリマーのポリエチレン骨格に付いたペンダントヒドロキシル基(単数または複数)を、1つ以上のエチレン性不飽和イソシアネートと反応させること、によって製造される。この方法および得られた化合物は、国際特許出願WO第95/00573号公報に開示されている。

【0016】

上記反応で使用するのに適したヒドロキシル含有モノマーは、ヒドロキシル基およびフリーラジカル開始付加重合を行うことが可能なエチレン性不飽和基を有するものである。代表的なヒドロキシル含有モノマーは、
- エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシルアルキルエステル、例えば、ヒドロキシルアルキルアクリレートおよびヒドロキシルアルキルメタクリレートである。1つの実施形態では、ヒドロキシル含有モノマーは、2 - ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)およびヒドロキシプロピルアクリレート(HPA)である。

【0017】

他の適したヒドロキシル含有化合物は、HEAおよびHPAのエチレンオキシドおよび

10

20

30

40

50

プロピレンオキシドの誘導体（１から約２０モルのアルキレンオキシドを含有する）；カプロラクトンアクリレートおよびメタクリレート（１から約６モルのε-カプロラクトンを含有するＨＥＡおよびＨＰＡのε-カプロラクトン誘導体）；およびカルボン酸末端のＨＥＡおよびＨＰＡの付加物である。

【００１８】

ヒドロキシル含有化合物と重合するのに適したエチレン性不飽和モノマーは、ヒドロキシル基に対して不活性な任意のエチレン性不飽和モノマーである。これらとしては、本明細書において、イソシアネート含有化合物と反応させるための前記エチレン性不飽和化合物が挙げられる。他の例示的な化合物としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルピバレート、ビニルヘキサノエート、ビニルヘプタノエート、ビニルオクタノエート、ビニルイソバレート、ビニル２-エチルヘキサノエート、ビニルベンゾエート、ビニルクロトネート、ビニラウレート、ビニルミリステート、ビニルリノレート、ビニルリノレネート、ビニルシナメート、ビニルステアレート、ビニルオレエート、ビニルナフタノエート、ビニルシクロペンタノエート、ビニルパーサテート、ビニルサリシレート、モノビニルアジペート、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルトルエン、ビニルアントラセン、３-ビニルベンジルククロライド、４-ビニルピフェニル、４-ビニル-１-シクロヘキセン、ビニルシクロオクタン、２-ビニルナフタレン、５-ビニル-２-ノルボルネン、１-ビニルイミダゾール、２-ビニルピリジン、４-ビニルピリジン、１-ビニル-２-ピロリジノン、９-ビニルカルバゾール、３-ビニルベンジルククロライド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、４-クロロ-１-ブテン、４,６-ジクロロ-１-ヘキセン、５-フルオロ-２-ヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、ヘプチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、２-メチル-１-ブチルビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、ε-クロロアクリル酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、およびマレイン酸が挙げられる。

【００１９】

前駆体ポリマーは、当業者に公知である従来の技術の重合によって製造される。ヒドロキシルモノマーの他のモノマーに対する相対的な割合は、少なくとも１つのヒドロキシル基、好ましくは少なくとも２つのヒドロキシル基が前駆体ポリマー上に存在する限り特に重要ではない。他の官能基、例えば、カルボキシルおよびアミンもヒドロキシル官能性前駆体ポリマー中に存在してよい。

【００２０】

前駆体ポリマーと反応させるイソシアネート化合物は、エチレン性不飽和基およびイソシアネート基を含有する任意のものであってよい。前駆体ポリマーと反応させるのに使用することができる具体的なエチレン性不飽和イソシアネートは、イソシアナトアルキル（メタ）アクリレート、例えば、２-イソシアナトエチルメタクリレート、３-イソシアナトプロピルメタクリレート等；ジオレフィンから製造されるモノイソシアネート、例えば、１-（１-イソシアナト-１-メチルエチル）-３-（１-メチルエテニル）ベンゼン（p-TMI）、１-（１-イソシアナト-１-メチルエチル）-４-（１-メチルエテニル）ベンゼン（m-TMI）、１-（１-イソシアナト-１-メチルプロピル）-３-（１-メチルプロペニル）ベンゼン、１-（１-イソシアナト-１-メチルプロピル）-４-（１-メチルプロペニル）ベンゼン、１-（１-イソシアナト-１-メチルプロピル）-４-（１-メチルエテニル）ベンゼン、１-

(1 - イソシアナト - 1 - エチル) - 3 - (1 - エテニル) ベンゼン、 1 - (1 - イソシアナト - 1 - エチル) - 4 - (1 - エテニル) ベンゼン等である。そのようなイソシアネートの製造方法は、米国特許第 2 , 7 1 8 , 5 1 6 号、同第 2 , 8 2 1 , 5 4 4 号、同 4 , 3 7 7 , 5 3 0 号および同 4 , 4 3 9 , 6 1 6 号各公報に記載されている。いくつかのイソシアネートは、市販で入手可能である。複数のエチレン性不飽和イソシアネートの混合物を使用してもよい。

【 0 0 2 1 】

必須ではないが、ポリマー中にヒドロキシル官能基をいくらか残すために、化学量論上、不足量のエチレン性不飽和イソシアネートが使用されてもよい。イソシアネートを過剰に使用することは、未重合のモノマーを残存させることになるので一般に回避される。ポリマーの重量に対して、少なくとも約 0 . 5 % のエチレン性不飽和イソシアネートが使用される。前駆体ポリマーのヒドロキシル含量に対して、典型的には、少なくとも約 5 % のヒドロキシル官能基がエチレン性不飽和イソシアネートとの反応によって消費され、その量は 9 0 % までになりうる。

【 0 0 2 2 】

ポリイソシアネートは、使用直前に組成物に添加される。適したポリイソシアネートとしては、ジイソホロン、トルエンジイソシアネート (T D I) 、ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) 、および 1 , 5 - ナフタレンジイソシアネート (N D I) が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

感圧接着剤ポリマーと反応させるための適した疎水性ポリマーとしては、ビニル末端ポリジメトキシシロキサンポリマーおよびビニル末端フルオロポリマーが挙げられる。例示的なビニル末端ポリジメトキシシロキサンポリマーとしては、G e l e s t 社からの D M S - V 4 6 および D M S - 5 2 が挙げられる。例示的なビニル末端フルオロポリマーとしては、L u m i f l o n 2 0 0 および L u m i f r o n 5 5 2 (旭硝子) と、M O I との反応生成物が挙げられる。L u m i f l o n 2 0 0 および L u m i f r o n 5 5 2 は、ポリマー骨格上にヒドロキシル基を有するフルオロポリマーである。このヒドロキシル基は M O I と反応し、不飽和炭素 - 炭素二重結合がフルオロポリマー骨格に組み込まれる。疎水性ポリマーは、組成物の全固形分に対して 5 重量 % (しかし、0 重量 % ではない) までの量で存在する。典型的には、疎水性ポリマーは、適した溶媒、例えば、エチルアセレート中で感圧接着剤ポリマーと混合される。

【 実施例 】

【 0 0 2 4 】

コントロール例

エチルアセレート (1 0 0 g) 中でラジカル開始剤を用い、2 - エチルヘキシルアクリレート (1 4 g) と、ブチルアクリレート (6 3 g) と、および 2 - ヒドロキシエチルアクリレート (2 3 g) との共重合から感圧接着剤 (P S A) を製造し、反応が完結するまで 9 0 (ジャケット温度) に加熱した。この前駆体ポリマーにメタクリロイルオキシエチルイソシアネート (2 4 . 1 0 g) および触媒としてジブチル錫ジラウレート (0 . 0 6 5 g) を添加し、組成物混合物を室温で 8 時間反応させた。イソホロンジイソシアネート (3 . 2 7 g) を添加し、混合物を室温でさらに 3 0 分反応させた。得られた P S A ポリマーを P E T 剥離紙上に塗布した。塗布された P S A をポリオレフィンベースフィルムに室温で積層し、ダイシングテープを製造した。このダイシングテープにダイ接合フィルムを積層し、ダイシングダイ接合フィルムの組合せを製造した。ダイシングダイ接合フィルムを 7 5 μ m 厚さのシリコンウエハに積層し、極薄ダイヤモンド刃を有するダイシングソーを使用して 2 0 , 0 0 0 r p m より高速度で、シリコンウエハを複数の個々のダイにダイシングした。

【 0 0 2 5 】

実施例 1

エチルアセレート (1 0 0 g) 中でラジカル開始剤を用い、2 - エチルヘキシルアクリ

レート（１４ｇ）と、ブチルアクリレート（６３ｇ）と、および２－ヒドロキシエチルアクリレート（２３ｇ）との共重合から感圧接着剤（ＰＳＡ）を製造し、反応が完結するまで９０（ジャケット温度）に加熱した。この前駆体ポリマーにビニル末端ポリジメトキシシロキサン（ＤＭＳ－Ｖ４６）（１．０ｇ）と、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（ＭＯＩ）（２４．１０ｇ）と、および触媒としてジブチル錫ジラウレート（０．０６５ｇ）とを添加した。その後、組成物混合物を室温で８時間反応させた。イソホロンジイソシアネート（３．２７ｇ）を添加し、混合物を室温でさらに３０分反応させた。得られたＰＳＡポリマーをＰＥＴ剥離紙上に塗布した。塗布されたＰＳＡをポリオレフィンベースフィルムに室温で積層し、ダイシングテープを製造した。このダイシングテープにダイ接合フィルムを積層し、ダイシングダイ接合フィルムの組合せを製造した。ダイシングダイ接合フィルムを７５μｍ厚さのシリコンウエハに積層し、極薄ダイヤモンド刃を有するダイシングソーを使用して２０，０００ｒｐｍより高速度で、シリコンウエハを複数の個々のダイにダイシングした。

【００２６】

実施例２

エチルアセテート（１００ｇ）中でラジカル開始剤を用い、２－エチルヘキシルアクリレート（１４ｇ）と、ブチルアクリレート（６３ｇ）と、２－ヒドロキシエチルアクリレート（２３ｇ）との共重合から感圧接着剤（ＰＳＡ）を製造し、反応が完結するまで９０（ジャケット温度）に加熱した。この前駆体ポリマーにビニル末端フルオロポリマー（ＬＦ２００およびメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（ＭＯＩ）（２４．１０ｇ）の付加物）と、触媒としてジブチル錫ジラウレート（０．０６５ｇ）とを添加した。その後、組成物混合物を室温で８時間反応させた。（ビニル末端フルオロポリマーを、フルオロポリマー（１０ｇ）（ＬＦ２００）と１．５ｇのＭＯＩとの反応によって製造した。）（いくつかの試料では、疎水性ポリマーを安定化するためにトルエンまたはキシレンを組成物中で使用してよい。）イソホロンジイソシアネート（３．２７ｇ）を添加し、混合物を室温でさらに３０分反応させた。得られたＰＳＡポリマーをＰＥＴ剥離紙上に塗布した。塗布されたＰＳＡをポリオレフィンベースフィルムに室温で積層し、ダイシングテープを製造した。このダイシングテープにダイ接合フィルムを積層し、ダイシングダイ接合フィルムの組合せを製造した。ダイシングダイ接合フィルムを７５μｍ厚さのシリコンウエハに積層し、極薄ダイヤモンド刃を有するダイシングソーを使用して２０，０００ｒｐｍより高速度で、シリコンウエハを複数の個々のダイにダイシングした。

【００２７】

以下の表は、疎水性ポリマーを含まないコントロール例に比べて、疎水性ポリマーを含有する実施例１および２の性能結果を示す。ニードルピンの高さが高いほど、ピックアップ性能は劣る。

【００２８】

【表１】

表１

	コントロール	実施例１	実施例２
剥離用の疎水性ポリマー		シロキサンポリマー： DMS-V46	フルオロポリマー (LF200 と MOI の付加物)
UV硬化後のダイ接合フィルムに対する剥離強度	0.089N/cm	0.052N/cm	0.055N/cm
針ピン高さによるピックアップ性能	>0.4mm	0.2mm	0.25mm

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 チアン、 ポーリーン

アメリカ合衆国 9 2 6 0 6 カリフォルニア州 アーバイン シルク ツリー ストリート 7
1 1

(72)発明者 ベッカー、 ケビン ハリス

アメリカ合衆国 9 0 7 0 3 カリフォルニア州 セアリティ ストワーズ アベニュー 1 7 2
1 1

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 特開2010-163518(JP,A)

特開2008-001817(JP,A)

国際公開第2009/050785(WO,A1)

国際公開第2009/144985(WO,A1)

特開2005-277297(JP,A)

特開2008-162240(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 123/04

C09J 11/06

C09J 127/12

C09J 175/04

C09J 183/07