

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第5069662号  
(P5069662)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月24日(2012.8.24)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02 Z

C O 9 J 175/14 (2006.01)

C O 9 J 175/14

C O 9 J 133/00 (2006.01)

C O 9 J 133/00

H O 1 L 21/304 (2006.01)

H O 1 L 21/304 6 2 2 J

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-273282 (P2008-273282)	(73) 特許権者	000102980
(22) 出願日	平成20年10月23日 (2008.10.23)		リンテック株式会社
(65) 公開番号	特開2009-138183 (P2009-138183A)		東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号
(43) 公開日	平成21年6月25日 (2009.6.25)	(74) 代理人	100090169
審査請求日	平成23年5月27日 (2011.5.27)		弁理士 松浦 孝
(31) 優先権主張番号	特願2007-293329 (P2007-293329)	(74) 代理人	100147762
(32) 優先日	平成19年11月12日 (2007.11.12)		弁理士 藤 拓也
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100156476
			弁理士 潮 太郎
早期審査対象出願		(72) 発明者	田中 圭子
			東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内
		(72) 発明者	前田 淳
			東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上にエネルギー線硬化型粘着剤層が形成された粘着シートであって、前記エネルギー線硬化型粘着剤層が、側鎖に不飽和基を有するエネルギー線硬化型アクリル共重合体と、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートとを含み、

前記エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートが、  
イソシアナートユニットと、2種類以上のポリオールを含むポリオールユニットと、(メタ)アクリロイル基とを有する化合物であり、

前記ポリオールユニットが、分岐鎖があるポリオールであるポリプロピレングリコールと、分岐鎖がないポリオールであるポリエチレングリコールとによって形成されることを特徴とする粘着シート。

【請求項 2】

前記ポリプロピレングリコールと前記ポリエチレングリコールとのモル比が、9 : 1 ~ 1 : 9 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の粘着シート。

【請求項 3】

前記ポリプロピレングリコールと前記ポリエチレングリコールとのモル比が、9 : 1 ~ 1 : 4 であることを特徴とする請求項 2 に記載の粘着シート。

【請求項 4】

エネルギー線硬化後の状態における前記エネルギー線硬化型粘着剤層の破断応力が 1 0 M P a 以上であり、破断伸度が 1 5 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれ

10

20

か一項に記載の粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着シートに関し、特に、裏面研削（バックグラインド）時に半導体ウエハの表面を保護する粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体ウエハにおいては、表面に回路が形成された後に、ウエハの裏面側に研削加工（バックグラインド）が施されてウエハの厚さを調整される。研削加工の間、表面に形成された回路面に粘着シートからなる保護シートを貼付し、回路を保護する。このような保護シートにおいては、回路やウエハ本体へのダメージを防止することの他に、保護シートの剥離後に粘着剤を回路上に残留（糊残り）させないこと等が要求される。このような保護シートとして、紫外線硬化型粘着剤を有する粘着シート（例えば特許文献1）を用いることが知られている。

10

【0003】

通常の加工プロセスにおいては、半導体ウエハは研削工程後のダイシング工程によりチップ化される。近年の半導体製造工程においては、半導体ウエハの径が大きくなるとともに厚みの極薄化が進んでいることから、半導体ウエハが極めて破損しやすくなり、研削工程後のウエハの取り扱いが困難になってきている。このため、研削工程に先立ちウエハにハーフカットダイシングを行い、研削と同時にウエハをチップ化する先ダイシングプロセス（DBGプロセス）が有望視されている。DBGプロセスにおいては、保護シートは、ハーフカットされたウエハの回路面に貼付される（例えば特許文献2）。

20

【0004】

DBGプロセスでは、研削の途中でウエハがチップ化される。このため、研削時の洗浄水のチップ間への浸入を防止するため、用いられる保護シートには、ウエハ表面への密着性に優れることが必要とされる。このように、ウエハの回路面に密着させるために保護シートの粘着性を高めると、剥離後の回路面に粘着剤残渣が多くなる傾向にあることから、DBGプロセスにおいては、特に粘着剤残渣の発生を抑制することが必要である。そこで、DBGプロセスにおいても、紫外線硬化型粘着剤等のエネルギー線硬化型粘着剤を有する粘着シートが保護シートとして用いられる場合がある（例えば特許文献3）。

30

【特許文献1】特開昭60-189938号公報

【特許文献2】特開平5-335411号公報

【特許文献3】特開2000-68237号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

半導体部品の形状の変化に伴い、半導体チップの外周には比較的凹凸差のある素子（電極等）が組み込まれることが多くなっているため、狭い領域により大きな凹凸が密集し、チップ外周部への密着が困難となっている。このため、DBGプロセスを始め、通常のプロセスにおいても、回路への密着性（凹凸追従性）が不足し研削水の浸入が多くなるおそれがあるという問題があった。さらに、エネルギー線硬化型粘着剤を構成する成分同士の相溶性や、エネルギー線硬化型粘着剤層の引張り物性等が良好でない場合、粘着剤残渣が多くなるという問題があった。

40

【0006】

そこで本発明は、ウエハ回路面等に対する凹凸追従性、構成成分同士の相溶性等に優れ、なおかつ引張り物性が良好で粘着剤残渣を生じさせない粘着シートを実現することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

本発明の粘着シートは、基材上にエネルギー線硬化型粘着剤層が形成された粘着シートであり、エネルギー線硬化型粘着剤層が、側鎖に不飽和基を有するエネルギー線硬化型アクリル共重合体と、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートとを含む。そして粘着シートは、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートが、イソシアナートユニットと、2種類以上のポリオールを含むポリオールユニットと、(メタ)アクリロイル基とを有する化合物であることを特徴とする。

【0008】

ポリオールは、ポリプロピレングリコールとポリエチレングリコールとを含むことが好ましい。この場合、ポリプロピレングリコールとポリエチレングリコールとのモル比が、9 : 1 ~ 1 : 9 の範囲内であることがより好ましく、ポリプロピレングリコールとポリエチレングリコールとのモル比が、9 : 1 ~ 1 : 4 であることが特に好ましい。

10

【0009】

また、粘着シートにおいては、エネルギー線硬化後の状態におけるエネルギー線硬化型粘着剤層の破断応力が10MPa以上であり、破断伸度が15%以上であることが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ウエハ回路面等に対する凹凸追従性、構成成分同士の相溶性等に優れ、なおかつ引張り物性が良好で粘着剤残渣を生じさせない粘着シートを実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0011】

以下、本発明における粘着シートの実施形態につき説明する。粘着シートは、基材と、基材の表面上に形成されたエネルギー線硬化型粘着剤層とを含む。粘着シートは、エネルギー線硬化型粘着剤層が回路面に接するように半導体ウエハに貼付され、使用される。そして、例えば、先ダイシングプロセスにより半導体ウエハが加工される場合、粘着シートが貼付された状態で、半導体ウエハの裏面が研削される。このとき、粘着シートは、回路面への研削水の浸入、分割されたチップ同士の接触等を防止し、半導体ウエハを保護する。

【0012】

以下、エネルギー線硬化型粘着剤層について説明する。エネルギー線硬化型粘着剤層は、主としてエネルギー線硬化型アクリル共重合体とエネルギー線硬化型ウレタンアクリレート(以下、ウレタンアクリレートともいう)との配合よりなる。エネルギー線硬化型アクリル共重合体は、アクリル系共重合体と不飽和基含有化合物との反応により両者が化学結合した反応物よりなる。さらにエネルギー線硬化型粘着剤層は、エネルギー線硬化型アクリル共重合体とウレタンアクリレートの他に、架橋剤等の成分を含有する。

30

【0013】

エネルギー線硬化型粘着剤層の各成分につき、以下に説明する。アクリル系共重合体は、主モノマーと官能基含有モノマー等の共重合体である。

【0014】

主モノマーは、エネルギー線硬化型粘着剤層が粘着剤層として機能するための基本的な性質を備えるために用いられる。主モノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸エステルモノマー、あるいはその誘導体から導かれる構成単位が用いられる。(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、アルキル基の炭素数が1~18のものが使用可能である。これらの中でも、特に好ましく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、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸2エチルヘキシル等である。これらの主モノマーは、アクリル系共重合体を構成するモノマーとして、50~90重量%含まれていることが好ましい。

40

【0015】

また、官能基含有モノマーは、不飽和基含有化合物をアクリル系共重合体に結合させる

50

ためや、後述する架橋剤との反応のために必要な官能基を提供するために用いられる。すなわち官能基含有モノマーは、重合性の二重結合と、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、置換アミノ基、エポキシ基等の官能基を分子内に有するモノマーであり、好ましくは、ヒドロキシル基含有化合物、カルボキシル基含有化合物等が用いられる。

【0016】

官能基含有モノマーのより具体的な例としては、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等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート、もしくはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有化合物等、2-アミノエチルアクリルアミド、2-アミノエチルメタクリルアミド等のアミノ基含有(メタ)アクリレート、モノメチルアミノエチルアクリルアミド、モノメチルアミノエチルメタクリルアミド等の置換アミノ基含有(メタ)アクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレートが含まれる。これらの官能基含有モノマーは、アクリル系共重合体を構成するモノマーとして、1~30重量%含まれていることが好ましい。

10

【0017】

アクリル系共重合体には、構成モノマーとしてジアルキル(メタ)アクリルアミドがさらに含まれても良い。ジアルキル(メタ)アクリルアミドを構成モノマーとすることによって、極性の高いウレタンアクリレートに対するエネルギー線硬化型アクリル共重合体の相溶性を向上できるからである。ジアルキル(メタ)アクリルアミドとしては、ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド等が用いられ、特に好ましくはジメチル(メタ)アクリルアミドが用いられる。

20

【0018】

これは、これらのジアルキル(メタ)アクリルアミドが、アルキル基により反応性が抑えられたアミノ基を有し、重合反応等に悪影響を及ぼさないからであり、最も極性の高いジメチルアクリルアミドは、高極性のウレタンアクリレートに対するエネルギー線硬化型アクリル共重合体の溶性向上のために特に適しているからである。なおジアルキル(メタ)アクリルアミドは、例えば、アクリル系共重合体を構成するモノマーとして1~30重量%の割合で含まれる。

【0019】

アクリル系共重合体は、上記の主モノマー、官能基モノマー、好ましくはさらにジアルキル(メタ)アクリルアミドを公知の方法により共重合することにより得られるが、これらのモノマー以外のモノマーが含まれていても良い。例えば、アクリル系共重合体に10重量%程度まで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いても良い。

30

【0020】

次に、不飽和基含有化合物について説明する。不飽和基含有化合物は、エネルギー線硬化型アクリル共重合体にエネルギー線硬化性を備えさせるために用いられ、紫外線等の照射によって重合反応を生じる不飽和基含有化合物を加えることにより、エネルギー線硬化型アクリル共重合体はエネルギー線硬化性を備えることとなる。すなわち、上記のように生成された官能基を有するアクリル系共重合体と、アクリル系共重合体の官能基に反応する置換基を有する不飽和基含有化合物との反応により、エネルギー線硬化型アクリル共重合体が生成される。

40

【0021】

不飽和基含有化合物の置換基は、アクリル系共重合体の官能基、すなわちアクリル系共重合体に使用されるモノマーの官能基の種類に応じて異なり、例えば、官能基がヒドロキシル基、またはカルボキシル基である場合、置換基としてイソシアナート基、エポキシ基等が好ましく、官能基がアミノ基、または置換アミノ基である場合、置換基としてイソシアナート基等が好ましく、官能基がエポキシ基である場合、置換基としてカルボキシル基等が好ましい。このような置換基は、不飽和基含有化合物の1分子中に1つずつ含まれて

50

いる。

【 0 0 2 2 】

また、不飽和基含有化合物には、重合反応のための二重結合が1分子中に1～5個程度、好ましくは1個、もしくは2個含まれる。このような不飽和基含有化合物の例としては、例えばメタクリロイルオキシエチルイソシアナート、メタ-イソプロペニル-ジメチルベンジルイソシアナート、メタクリロイルイソシアナート、アリルイソシアナート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等がある。

【 0 0 2 3 】

不飽和基含有化合物は、アクリル系共重合体の有する官能基100当量に対し、20～100当量程度、好ましくは40～95当量、より好ましくは50～90当量程度の割合で用いられる。そしてアクリル系共重合体と不飽和基含有化合物との反応は、通常の条件、例えば、酢酸エチル等の溶媒中で触媒を用い、室温、常圧下で24時間攪拌するといった条件の下で行なわれる。

【 0 0 2 4 】

この反応の結果、アクリル系共重合体の側鎖に存在する官能基と不飽和基含有化合物中の置換基とが反応し、不飽和基がアクリル系共重合体の側鎖に導入されたエネルギー線硬化型アクリル共重合体が生成される。この反応による官能基における置換基との反応率は70%以上、好ましくは80%以上であり、未反応の不飽和基含有化合物がエネルギー線硬化型アクリル共重合体中に一部、残留しても良い。このようにして生成されたエネルギー線硬化型アクリル共重合体の重量平均分子量は、好ましくは10万以上、より好ましくは20万～200万であり、ガラス転移温度は、好ましくは-70～10 程度である。

【 0 0 2 5 】

以下に、エネルギー線硬化型アクリル共重合体と混合されるエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートにつき説明する。エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートは、イソシアナートユニットとポリオールユニットとを含み、末端に(メタ)アクリロイル基を有する化合物である。ウレタンアクリレートとしては、アルキレンポリオール、ポリエーテル化合物、ポリエステル化合物等の末端にヒドロキシル基を有するポリオールとポリイソシアナートとの反応によりウレタンオリゴマーを生成し、その末端の官能基に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られる化合物などが挙げられる。このようなウレタンアクリレートは、(メタ)アクリロイル基の作用により、エネルギー線硬化性を有する。

【 0 0 2 6 】

上述のポリイソシアナートとしては、後述するように、イソホロンジイソシアナート(IPDI)、1,3-ビス-(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン(H6XDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート(H12MDI)等のジシアナートが用いられる。これらのポリイソシアナートは、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレート中に、40～49モル%用いられることが好ましい。また、これらのジイソシアナートの中では、エネルギー線硬化型アクリル共重合体に対するエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの相溶性を向上させることが可能なイソホロンジイソシアナート(IPDI)を用いることが特に好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレート中のポリオールユニットを形成するためのポリオールとしては、ポリプロピレングリコール(PPG、数平均分子量700)、ポリエチレングリコール(PEG、数平均分子量600)、ポリテトラメチレングリコール(PTMG、数平均分子量850)、ポリカーボネートジオール(PCDL、数平均分子量800)等が使用される。これらのポリオールの数平均分子量は、300～2000が好ましく、500～1000が特に好ましい。また、これらのポリオールは、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートに含まれる場合、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレート中に、20～48モル%含まれることが好ましい。ポリオールユニットは2種類以上のポリオールを含んでおり、そのポリオールとしては、PPGとPEGとを含んでいるこ

とが好ましい。特に、ポリオールは、PPGとPEGであることが好ましい。PPGとPEGのモル比は、9:1~1:9であることが好ましく、9:1~1:4であることが特に好ましい。さらに、PPGとPEGのモル比は、4:1~3:2であることが好ましく、7.5:2.5~6.5:3.5であることが最も好ましい。

#### 【0028】

(メタ)アクリロイル基を形成するためのアクリレートとして、2-ヒドロキシプロピルアクリレート(2HPA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2HEA)等が用いられる。これらのアクリレートは、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレート中に、4~40モル%用いられることが好ましい。

#### 【0029】

エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートは、エネルギー線硬化型アクリル共重合体100重量部に対して、好ましくは1~200重量部、より好ましくは5~100重量部、さらに好ましくは10~50重量部の割合で使用される。また、ウレタンアクリレートの分子量は、エネルギー線硬化型アクリル共重合体との相溶性、エネルギー線硬化型粘着剤層の加工性等の観点から、好ましくは数平均分子量として300~30,000程度の範囲である。より好ましくは20,000以下、例えば1,000~15,000のオリゴマーである。

#### 【0030】

本発明に用いられるエネルギー線硬化型粘着剤層には、架橋剤が配合されても良い。架橋剤は、前記官能基モノマー由来の官能基と結合するように選択される。例えば、官能基がヒドロキシル基、カルボキシル基またはアミノ基のように活性水素を有する官能基である場合は、有機多価イソシアナート化合物、有機多価エポキシ化合物、有機多価イミン化合物、金属キレート化合物等が選択される。有機多価イソシアナート化合物として、例えば芳香族有機多価イソシアナート化合物、脂肪族有機多価イソシアナート化合物、脂環族有機多価イソシアナート化合物等が挙げられる。有機多価イソシアナート化合物の具体的な例としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、1,3-キシレンジイソシアナート、1,4-キシレンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアナート、3-メチルジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-2,4'-ジイソシアナート、リジンイソシアナート等が挙げられる。また、これらの多価イソシアナート化合物の三量体、ならびにこれら多価イソシアナート化合物とポリオール化合物とを反応させて得られる末端イソシアナートウレタンプレポリマー等が挙げられる。

#### 【0031】

また、有機多価エポキシ化合物の具体的な例としては、例えばビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、1,3-ビス(N,Nジグリシジルアミノメチル)ベンゼン、1,3-ビス(N,Nジグリシジルアミノメチル)トルエン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。また、有機多価イミン化合物具体的な例としては、N,N'-ジフェニルメタン-4,4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパン-トリ-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタン-トリ-アジリジニルプロピオネート、N,N'-トルエン-2,4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)トリエチレンメラミン等が挙げられる。なお、架橋剤の配合量は、エネルギー線硬化型アクリル共重合体100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部、より好ましくは0.1~10重量部程度である。

#### 【0032】

また、エネルギー線硬化型アクリル共重合体の硬化のために紫外線を用いる場合、エネルギー線硬化型粘着剤層には光重合開始剤が加えられる。重合反応時間を短縮し、紫外線照射量を減らすためである。光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、アセトフェ

10

20

30

40

50

ノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール、2,4-ジエチルチオキサノン、-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、-クロールアンストラキノン、あるいは2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドなどが挙げられる。なお、光重合開始剤の使用量は、エネルギー線硬化型アクリル共重合体100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部程度である。

#### 【0033】

その他、エネルギー線硬化型粘着剤層への様々な要求性能を充たすために、エネルギー線硬化型粘着剤層には、老化防止剤、安定剤、可塑剤、着色剤等の添加剤を、本発明の目的を変質させない程度の比率で配合することが可能である。

#### 【0034】

このような配合のエネルギー線硬化型粘着剤は、比較的分子量の高い異種成分の混合物となる。一般的に高分子量同士の混合物は相溶性が低く、諸物性が不安定になり易い。また、相溶性が低いと、エネルギー線硬化しても粘着剤が被着体に残着し易い傾向がある。これに対し、本発明のエネルギー線硬化型粘着剤層においては、上記の組成としたエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートがエネルギー線硬化型アクリル共重合体に対する相溶性に優れている。このため、エネルギー線硬化型粘着剤層は、安定した粘着特性を示す。なお、相溶性の低い混合物は混濁するので、エネルギー線硬化型粘着剤層の相溶性は、ヘイズ値により評価することができる。

#### 【0035】

エネルギー線硬化型粘着剤層は、エネルギー線硬化前の状態における25℃での貯蔵弾性率 $G'$ の値が、好ましくは0.15MPa以下である。さらに、25℃における損失正接( $\tan \delta$  = 損失弾性率 / 貯蔵弾性率)は、好ましくは0.2以上である。このように、貯蔵弾性率 $G'$ の値が0.15MPa以下であり、損失正接 $\tan \delta$ の値が0.2以上である場合、エネルギー線硬化型粘着剤層は、ウエハの凹凸への追従性が良好である。また、回路面への研削水等の浸入を確実に防止できる。

#### 【0036】

また、エネルギー線硬化型粘着剤層は、エネルギー線硬化後の状態における破断応力が、好ましくは10MPa以上であり、特に好ましくは15MPa以上である。また、エネルギー線硬化後の破断伸度が、好ましくは15%以上であり、特に好ましくは20%以上である。このように、破断応力の値が10MPa以上であり、破断伸度の値が15%以上である場合、エネルギー線硬化型粘着剤層の引張り物性は良好であり、たとえ紫外線等の照射が不十分であり、エネルギー線硬化型粘着剤層が十分に硬化されなかった場合においても、ウエハ上に粘着剤残渣が付着することを防止可能たり得る。

#### 【0037】

エネルギー線硬化型粘着剤層の厚さは、要求される半導体ウエハ等の表面保護性能に応じて定められ、好ましくは10~200 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは20~100 $\mu\text{m}$ である。

#### 【0038】

次に、基材につき説明する。基材の材質には特に限定はなく、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブチレンフィルム、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、エチレン酢ビフィルム、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、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等のフィルムが使用可能である。また、これらの架橋フィルム、積層フィルムであっても良い。

## 【 0 0 3 9 】

なお、基材は、使用するエネルギー線の波長に対して透過性を有する必要がある。すなわち、エネルギー線として紫外線を用いる場合においては、基材は光透過性フィルムが使用される。また、エネルギー線として電子線を用いる場合においては、基材は光透過性である必要はなく、着色が施されたフィルムを用いても良い。また、基材の厚さは、粘着シートに要求される性能等に応じて調整され、好ましくは20～300  $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは50～150  $\mu\text{m}$ である。

## 【 0 0 4 0 】

本発明の粘着シートは、エネルギー線硬化型粘着剤層の保護のために剥離フィルムが積層されても良い。剥離フィルムとして、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等のフィルムの片面にシリコン樹脂等の剥離剤で剥離処理を施したもの等が使用できるが、これらには限定されない。

10

## 【 0 0 4 1 】

以下、エネルギー線硬化型粘着剤の製造方法につき説明する。表1は、エネルギー線硬化型粘着剤の実施例1～12、および比較例1～6における、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの配合を示す表である。すなわち、表1では、各エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの数平均分子量、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートを生成するために用いたポリイソシアナート、ポリオール、アクリレートの比率（モル比）を示している。

## 【 0 0 4 2 】

20



【表 1】

エネルギー線硬化型アクリル共重合体				エネルギー線硬化型ウレタンアクリレート									
種類	配合量	配合量	数平均 分子量	ポリイソシアナート			ポリオール				アクリレート		
				IPDI	H6XDI	H12MDI	PPG	PEG	PCDL	PTMG	2HPA	2HEA	
実施例1		100	10	5600	3	-	-	1.4	0.6	-	-	2	-
実施例2		100	10	5700	3	-	-	1.8	0.2	-	-	2	-
実施例3		100	10	4300	3	-	-	1.6	0.4	-	-	2	-
実施例4		100	10	4100	3	-	-	1.2	0.8	-	-	2	-
実施例5		100	10	5500	3	-	-	0.6	1.4	-	-	2	-
実施例6		100	10	5200	3	-	-	0.2	1.8	-	-	2	-
実施例7		100	10	5600	3	-	-	1.4	0.6	-	-	2	-
実施例8		100	10	5700	3	-	-	1.8	0.2	-	-	2	-
実施例9		100	10	4300	3	-	-	1.6	0.4	-	-	2	-
実施例10		100	10	4100	3	-	-	1.2	0.8	-	-	2	-
実施例11		100	10	5500	3	-	-	0.6	1.4	-	-	2	-
実施例12		100	10	5200	3	-	-	0.2	1.8	-	-	2	-
比較例1		100	10	6000	3	-	-	2	-	-	-	2	-
比較例2		100	10	6600	3	-	-	-	2	-	-	2	-
比較例3		100	10	6000	-	-	2	-	-	-	1	-	2
比較例4		100	10	9000	-	3	-	-	-	2	-	-	2
比較例5		100	10	6000	-	-	2	-	-	-	1	-	2
比較例6		100	10	9000	-	3	-	-	-	2	-	-	2
		重量部	重量部	-	モル比								

IPDI: イソホロンジイソシアナート

H6XDI: 1, 3-ビス-(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン

H12MDI: 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート

PPG: ポリプロピレングリコール

PEG: ポリエチレングリコール

PCDL: ポリカーボネートジオール

PTMG: ポリテトラメチレングリコール

2HPA: 2-ヒドロキシプロピルアクリレート

2HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート

主モノマーとしてアクリル酸ブチル（ＢＡ）を７３．２重量部、ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡＡ）を１０重量部、官能基含有モノマーとして２－ヒドロキシエチルアクリレート（２ＨＥＡ）を１６．８重量部用いて酢酸エチル溶媒中で重合し、重量平均分子量５００，０００、ガラス転移温度－１０のアクリル系共重合体を生成した。このアクリル系共重合体の固形分１００重量部と、不飽和基含有化合物（不飽和基含有モノマー）であるメタクリロイルオキシエチルイソシアナート（ＭＯＩ）を１８．７重量部（アクリル系共重合体の有する官能基１００当量に対し８３当量）反応させ、酢酸エチルで希釈し、エネルギー線硬化型アクリル共重合体１の酢酸エチル溶液（３０％溶液）を得た。

【００４４】

実施例１のエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートにおいては、ポリイソシアナートユニットを形成するイソホロンジイソシアナート（ＩＰＤＩ）を３重量部、ポリオールユニットを形成するポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）を１．４重量部、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）を０．６重量部、酢酸エチル溶媒中で重合した。その後、アクリレートとして２－ヒドロキシプロピルアクリレート（２ＨＰＡ）を２重量部混合し、反応促進剤としてジブチルスズラウレートを加えて反応させ、酢酸エチルで希釈し、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの酢酸エチル溶液（７０％溶液）を得た。

【００４５】

上述のエネルギー線硬化型アクリル共重合体１００重量部に対し、架橋剤として０．３７重量部（固形比）の多価イソシアナート化合物ＣＬ（日本ポリウレタン社製・コロネートＬ）と、光重合開始剤ＰＩ（チバ・スペシャルティケミカルズ社製、イルガキュア１８４）３．３重量部（固形比）を混合し、さらに上述のエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートを１０重量部（固形比）配合して、実施例１のエネルギー線硬化型粘着剤を得た。

【００４６】

このエネルギー線硬化型粘着剤を、ロールナイフコーターを用いて、乾燥後の塗布厚が４０μｍとなるように、剥離シートであるシリコン剥離処理面に塗布した。そして１００で１分間乾燥した後、基材である厚さ１１０μｍのポリエチレンフィルムと積層し、表１の組成のエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートをエネルギー線硬化型粘着剤層に含む粘着シートを得た。

【００４７】

実施例２～１２ならびに比較例１～６については、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートの組成、配合を表１に従って変更した以外は、実施例１と同様にして粘着シートを得た。なお、実施例７～１２、比較例５、６等で用いられているエネルギー線硬化型アクリル共重合体２は、主モノマーであるアクリル酸ブチル（ＢＡ）を５２重量部、メタクリル酸メチル（ＭＭＡ）を２０重量部、官能基含有モノマーとして２－ヒドロキシエチルアクリレート（２ＨＥＡ）を２８重量部、メタクリロイルオキシエチルイソシアナート（ＭＯＩ）を３３．７重量部（アクリル系共重合体の有する官能基１００当量に対し９０当量）用いた点を除き、エネルギー線硬化型アクリル共重合体１と同様に得られた。

【００４８】

次に、実施例と比較例のエネルギー線硬化型粘着剤、粘着シートの評価試験につき説明する。表２は、実施例と比較例におけるエネルギー線硬化型粘着剤、粘着シートの評価試験結果を示す表である。

【００４９】

10

20

30

40

【表 2】

	相溶性		粘弾性		引張り物性		粘着剤 残渣	凹凸 追従性
	目視	ヘイズ	G'	tan δ	破断応力	破断伸度		
			MPa		MPa	%		
実施例1	◎	0.89	0.050	0.580	17.29	40.91	◎	○
実施例2	◎	0.77	0.032	0.650	10.73	24.17	○	○
実施例3	◎	0.84	0.051	0.607	10.99	35.72	○	○
実施例4	◎	1.14	0.038	0.234	10.66	30.52	○	○
実施例5	◎	1.15	0.064	0.490	13.86	29.39	○	○
実施例6	◎	1.69	0.086	0.435	13.86	28.75	○	○
実施例7	◎	1.09	0.120	0.720	26.20	25.10	◎	○
実施例8	◎	0.85	0.067	0.720	12.30	16.30	○	○
実施例9	◎	1.05	0.063	0.400	23.90	17.40	○	○
実施例10	◎	0.98	0.041	0.650	11.55	20.50	○	○
実施例11	◎	1.02	0.069	0.670	15.49	16.85	○	○
実施例12	◎	1.43	0.079	0.660	17.65	17.69	○	○
比較例1	◎	0.39	0.061	0.482	10.44	22.31	△	○
比較例2	◎	0.87	0.070	0.462	14.50	29.11	△	○
比較例3	×	4.50	0.096	0.620	9.42	13.30	×	○
比較例4	×	2.47	0.063	0.630	8.62	10.53	×	○
比較例5	×	6.21	0.080	0.630	7.47	6.59	×	○
比較例6	×	3.00	0.050	0.530	9.56	13.25	×	○

## 【0050】

ヘイズ：実施例および比較例のエネルギー線硬化型粘着剤について、厚み100μmのポリエステルフィルムを基材の代わりに使用した以外は、上記と同様に操作してヘイズ測定用の試料とする粘着シートを得た。

この粘着シートの剥離シートを除去し、JIS K7105に基づきエネルギー線硬化型粘着剤面よりヘイズを測定した。

目視：エネルギー線硬化型粘着剤層をヘイズ測定用粘着シートの外観から目視観察した。

：エネルギー線硬化型粘着剤層に分離、懸濁（白濁）が全く観察されなかった。

：エネルギー線硬化型粘着剤層に懸濁がわずかに観察された。

×

：エネルギー線硬化型粘着剤層に明瞭な懸濁または分離が観察された。

## 【0051】

貯蔵弾性率G'、tan δ：実施例および比較例のエネルギー線硬化型粘着剤について、基材を用いずに2枚目の剥離シートで露出面を保護した以外は上記と同様に操作して、エネルギー線硬化型粘着剤層のみの構成の粘着シートを得た。この粘着シートを、剥離シートを除去してエネルギー線硬化型粘着剤が厚み約4mmとなるまで積層し、直径8mmの円柱型に型抜きして、エネルギー線硬化型粘着剤層のみからなる粘弾性測定用の試料を作成した。

この試料の25℃における貯蔵弾性率G'およびtan δを、粘弾性測定装置（REOMETRIC社製、DYNAMIC ANALYZER RDAII）を用いて測定した。

## 【0052】

破断応力、破断伸度：JIS K7127に準じて、基材のないエネルギー線硬化型粘着剤のみからなる実施例および比較例のエネルギー線硬化後（紫外線照射（照射条件：照度350mW/cm<sup>2</sup>、光量200mJ/cm<sup>2</sup>）のエネルギー線硬化型粘着剤から、幅15mm、厚さ0.2mm、全長150mm（チャック間の距離は100mm）の試験片を作成し、引張り物性としての破断応力（MPa）および破断伸度（%）を測定した。

## 【0053】

粘着剤残渣：後述する回路面の凹凸追従性を評価した後に、ウエハ裏面研削装置（ディ

スコ社製、DGP-8760)を用いてウエハ厚を100 $\mu$ mまで研削し、次に紫外線照射・テープ剥離装置付きテープマウンター(リンテック社製、RAD-2700F/12)を用いて粘着シート面にエネルギー線として紫外線(照射条件:照度350mW/cm<sup>2</sup>、光量200mJ/cm<sup>2</sup>)の照射を行った。さらに、ウエハの研削面に転写テープ(リンテック社製、Adwill D-175)を貼付し、ウエハの回路面から粘着シートを剥離した。露出した、凹凸のある回路面を、顕微鏡(キーエンス製、デジタルマイクロスコープVHX-200)を用いて倍率2000倍で観察し、異物、粘着剤残渣の有無を評価した。

:粘着剤残渣物が認められなかった。

:粘着剤残渣物の量が少なく、粘着シートとして実用化可能なレベルであった。

:粘着剤残渣物の量がやや多かった。

×:粘着剤残渣物の量が多かった。

#### 【0054】

凹凸追従性:シリコンウエハ(200mm径、750 $\mu$ m厚)上に最大の段差が20 $\mu$ mとなる回路パターンを有するダミーウエハを用意した。このダミーウエハの回路面に、テプラミネーター(リンテック製RAD-3500F/12)を用いて実施例及び比較例の粘着シートを貼付した。顕微鏡(キーエンス製、デジタルマイクロスコープVHX-200)を用いて基材から透過して回路パターン面を2000倍で観察し、観測エリア内における段差付近で空気(気泡)の混入がない場合に追従性有り( )、混入があった場合には追従性無し(×)と評価した。

#### 【0055】

相溶性については、表2から明らかであるように、実施例1~12および比較例1、2のエネルギー線硬化型粘着剤が、比較例3~6よりも優れている。目視の評価結果に優れ、ヘイズ値も小さいからであり、このため実施例1~12等は、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートとエネルギー線硬化型アクリル共重合体との相溶性に優れているといえる。これは、実施例1~12等において、互いに類似したポリオール成分であるPPGとPEGとを採用(表1参照)し、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートを形成するイソシアナートユニットとしてイソホロンジイソシアナート(IPDI)を用いたこと(表1参照)等によるものと考えられる。

#### 【0056】

また、実施例1~12のいずれにおいても、25℃における貯蔵弾性率G'が0.15MPa以下であり、tan $\delta$ の値が0.2以上である(表2参照)ため、これらは優れた粘弾性、硬化前の粘着力、凹凸追従性を有しているといえる。

#### 【0057】

さらに、表2から明らかであるように、実施例1~12のエネルギー線硬化型粘着剤は、エネルギー線硬化後の引張り物性に優れている。エネルギー線硬化後の状態におけるエネルギー線硬化型粘着剤層の破断応力が10MPa以上であり、破断伸度が15%以上であって、比較例3~6におけるこれらの値よりも大きいからである。以下、実施例1~12間における破断応力および破断伸度の差につき、説明する。

#### 【0058】

図1は、実施例のエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートに含まれるポリオール中のポリプロピレングリコール(PPG)の割合とエネルギー線硬化型粘着剤の破断応力(MPa)との関係を示すグラフである。図2は、実施例のエネルギー線硬化型ウレタンアクリレートに含まれるポリオール中のポリプロピレングリコール(PPG)の割合とエネルギー線硬化型粘着剤層の破断伸度(%)との関係を示すグラフである。

#### 【0059】

ポリオール中のPPGの含有率が10~90モル%である場合、すなわち、PPGとPEGとをモル比が9:1~1:9の範囲内で共重合させた場合(実施例1~12・表1参照)、いずれか一方のみを使用した場合(比較例1および2・表1参照)に比べて、破断応力(MPa)および破断伸度(%)の値が概ねより高い傾向にある。これは、分岐鎖を

10

20

30

40

50

有していないため、結晶性の高いPEGと、分岐鎖を有し、結晶性の低いPPGとを適宜組み合わせることによる効果と考えられる。

#### 【0060】

そして、図1および2より明らかであるように、PPGとPEGのモル比が概ね9:1~1:4である場合、すなわちPPGの含有率が20~90モル%である場合（実施例1~5、7~11・表1参照）、破断応力（MPa）および破断伸度（%）が大きい傾向にある。特に、PPGとPEGとのモル比が4:1~3:2である場合、（実施例1、3、4、7、9、10）、すなわちPPGの含有率が60~80モル%である場合、破断応力（MPa）および破断伸度（%）が大きい値となっている。その中においても、PPGとPEGとのモル比が7.5:2.5~6.5:3.5の範囲内、特に7:3である場合（実施例1および7・表1参照）、破断応力（MPa）および破断伸度（%）が最大に近い値となっている。このため、このモル比でPPGとPEGとを併用したエネルギー線硬化型粘着剤が、特に引張り物性に優れているといえる。

10

#### 【0061】

粘着剤残渣の結果は、実施例1および7が特に優れている（表2参照）。これは、これらの実施例がいずれもエネルギー線硬化型粘着剤の相溶性に優れていることに加え、引張り物性も良好であるためと考えられる。すなわち、優れた引張り物性を有するこれらの実施例の粘着シートをウエハの回路面から剥離させる際には、エネルギー線硬化型粘着剤層の一部が破断してウエハ上に残渣として残ることが防止できるためである。

#### 【0062】

20

以上のように本実施形態によれば、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレートに含まれるポリオールユニット形成のためにPPGとPEGとを併用すること等により、ウエハ回路面等に対する凹凸追従性、構成成分同士の相溶性等に優れ、なおかつ引張り物性が良好で粘着剤残渣を生じさせない粘着シートを実現できる。

#### 【0063】

粘着シートを構成する各部材の材質は、本実施形態において例示されたものに限定されない。例えば、PPGおよびPEGとのそれぞれに類似する構造を有するポリオールを、上述のように好ましい比率で共重合させることにより、ポリオールユニットを形成しても良い。また、好ましい比率で用いられるPPG、PEGと、例えば段落[0027]に示される他のポリオールとの共重合により形成させても良い。また、粘着シートの用途は、先

30

ダイシング（DBG）プロセスによる加工時の半導体ウエハの保護には限定されず、従来の加工法における半導体ウエハの保護、もしくは半導体ウエハ以外の部品における表面等を保護するためにも使用できる。

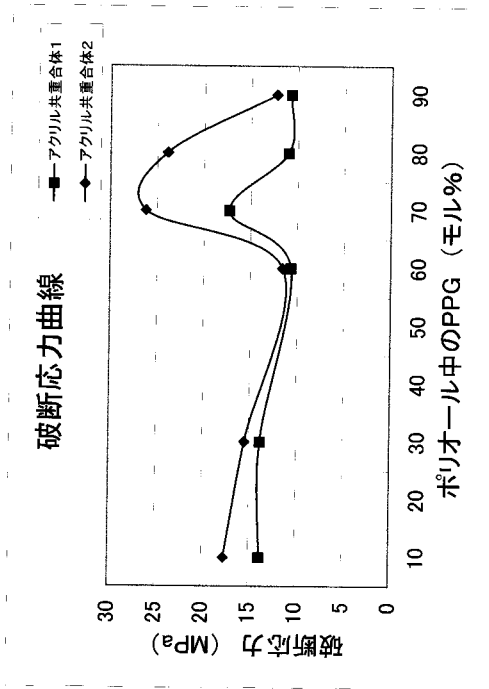
#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0064】

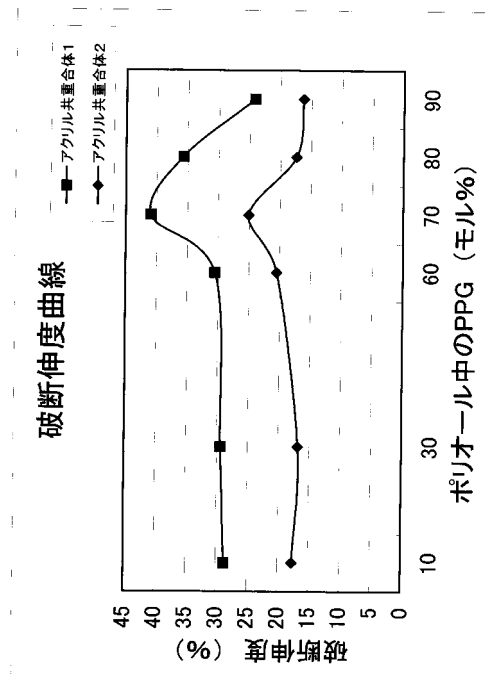
【図1】実施例における、ポリオール中のポリプロピレングリコール（PPG）の割合と破断応力（MPa）との関係を示すグラフである。

【図2】実施例における、ポリオール中のポリプロピレングリコール（PPG）の割合と破断伸度（%）との関係を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 1 4 3 8 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 2 3 1 2 4 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 3 4 5 1 3 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 1 2 4 5 4 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 J        1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
H 0 1 L       2 1 / 3 0 1、2 1 / 3 0 4