



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113286860 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 27

(21) 申请号 202080007514.3

山口征太郎 佐伯尚哉

(22) 申请日 2020.01.24

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

(65) 同一申请的已公布的文献号

公司 11002

申请公布号 CN 113286860 A

专利代理师 张晶 谢顺星

(43) 申请公布日 2021.08.20

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09J 7/29 (2006.01)

2019-054781 2019.03.22 JP

C09J 7/38 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 133/04 (2006.01)

2021.06.28

H01L 21/301 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2020/002604 2020.01.24

CN 101048431 A, 2007.10.03

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 103571405 A, 2014.02.12

W02020/195086 JA 2020.10.01

CN 107236473 A, 2017.10.10

(73) 专利权人 琳得科株式会社

JP 2014075560 A, 2014.04.24

地址 日本东京都

JP 2018154737 A, 2018.10.04

审查员 杨章静

(72) 发明人 小田直士 坂本美纱季

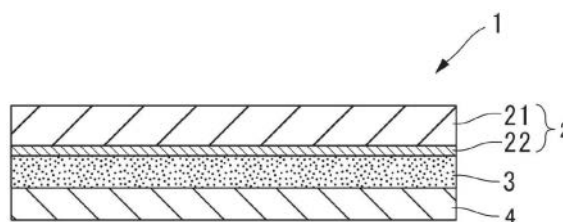
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

工件加工用粘着片及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种工件加工用粘着片,其具备基材和层叠在所述基材的单面上的粘着剂层,所述粘着剂层由活性能量射线固化性的粘着剂构成,该粘着剂由含有在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物的粘着性组合物形成,所述丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(Tg)为-80℃以上、-30℃以下,在所述基材的与所述粘着剂层接触的面上形成有含有吡咯烷酮类化合物的涂层。根据该工件加工用粘着片,可抑制工件上的残胶。



1. 一种工件加工用粘着片,其具备基材和层叠在所述基材的单面上的粘着剂层,所述工件加工用粘着片的特征在于,

所述粘着剂层由活性能量射线固化性的粘着剂构成,所述粘着剂由含有在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物的粘着性组合物形成,

所述丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)为-80℃以上、-30℃以下,

在所述基材的与所述粘着剂层接触的面上,形成有含有吡咯烷酮类化合物的涂层。

2. 根据权利要求1所述的工件加工用粘着片,其特征在于,所述丙烯酸类聚合物在该聚合物的主链上包含来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构,

所述(甲基)丙烯酸烷基酯中的丙烯酸基的碳原子数为1~4。

3. 根据权利要求1或2所述的工件加工用粘着片,其特征在于,所述丙烯酸类聚合物在该聚合物的主链上含有来自含官能团单体的结构,

所述丙烯酸类聚合物整体中的来自所述含官能团单体的结构部分的比例为0.1质量%以上、12质量%以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的工件加工用粘着片,其特征在于,所述吡咯烷酮类化合物为以乙烯基吡咯烷酮作为主要结构单元的聚合物。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的工件加工用粘着片,其特征在于,所述基材在25℃下的储能模量为1000MPa以上。

6. 根据权利要求5所述的工件加工用粘着片,其特征在于,所述基材以聚对苯二甲酸乙二醇酯膜作为基材本体。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的工件加工用粘着片,其特征在于,其为切割片。

8. 一种工件加工用粘着片的制造方法,其为权利要求1~7中任一项所述的工件加工用粘着片的制造方法,所述制造方法的特征在于,其包含:

在基材本体的单面上,形成含有吡咯烷酮类化合物的涂层,获得所述基材的工序;

将所述粘着性组合物涂布在剥离片的剥离面上,形成所述粘着剂层的工序;及

将所述基材的涂层侧的面与所述粘着剂层贴合的工序。

9. 一种工件加工用粘着片的制造方法,其为权利要求3所述的工件加工用粘着片的制造方法,所述制造方法的特征在于,其包含:

制备使含官能团单体以5质量%以上、35质量%以下的量进行共聚而成的(甲基)丙烯酸酯聚合物,使具有官能团的含活性能量射线固化性基团的化合物与所述(甲基)丙烯酸酯聚合物反应,制备在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物,制备含有该丙烯酸类聚合物的粘着性组合物的工序;

在基材本体的单面上形成含有吡咯烷酮类化合物的涂层,获得所述基材的工序;

将所述粘着性组合物涂布在剥离片的剥离面,形成所述粘着剂层的工序;及

将所述基材的涂层侧的面与所述粘着剂层贴合的工序。

10. 根据权利要求9所述的工件加工用粘着片的制造方法,其特征在于,相对于所述含官能团单体的官能团的量,所述具有官能团的含活性能量射线固化性基团的化合物的量为60摩尔%以上、99摩尔%以下。

## 工件加工用粘着片及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种可适合使用在半导体晶圆等工件的加工的工件加工用粘着片及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 硅、砷化镓等的半导体晶圆、各种封装类以大直径的状态而制造,并在切断(切割)成元件切片(半导体芯片)、且经剥离(拾取)后,转送至作为下一道工序的安装工序。此时,半导体晶圆等工件以贴附在具备基材及粘着剂层的工件加工用粘着片上的状态,进行背面研磨、切割、清洗、干燥、扩展、拾取、安装(mounting)等加工。

[0003] 在此,在上述切割工序中,由于被切断物的固定不足等,有时会在芯片的切断面上发生缺损(崩边(chipping))。该崩边会使芯片自身的弯曲强度降低,使空气卷入被密封的IC的封装内,容易发生封装裂纹。近年来,半导体晶圆的薄膜化持续进展,厚度越薄,发生上述崩边的可能性越高。

[0004] 为了防止上述崩边的发生,可考虑提高粘着力。例如,专利文献1提出了一种具有如下贴附温度的切割用粘着片,该贴附温度使在将切割用粘着片贴附在硅镜面晶圆后于23℃进行180°剥离(拉伸速度300mm/分钟)时的粘着力为10N/25mm以上。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2003-142433号公报

### 发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题

[0009] 然而,当使用粘着力大的工件加工用粘着片时,在与工件分离时(例如,进行芯片的拾取时),容易发生构成粘着剂层的粘着剂附着在工件上的、所谓残胶的问题。该残胶问题在工件表面具有微小凹部时,特别容易发生。

[0010] 具体而言,将工件加工用粘着片的粘着剂层侧的面贴附在工件中存在凹部的面,并在工件加工用粘着片上对工件进行规定的加工后,工件加工用粘着片与工件会被分离。在进行该分离时,容易发生构成工件加工用粘着片的粘着剂层的粘着剂附着在该工件中贴附有工件加工用粘着片的面上的问题。

[0011] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供一种可抑制工件上的残胶的工件加工用粘着片及其制造方法。

[0012] 解决技术问题的技术手段

[0013] 为了达成上述目的,第一,本发明提供一种工件加工用粘着片,其具备基材和层叠在所述基材的单面上的粘着剂层,所述工件加工用粘着片的特征在于,所述粘着剂层由活性能量射线固化性的粘着剂构成,所述粘着剂由含有在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物的粘着性组合物形成,所述丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(Tg)

为-80℃以上、-30℃以下,在所述基材的与所述粘着剂层接触的面,形成有含有吡咯烷酮类化合物的涂层(发明1)。

[0014] 在上述发明(发明1)的工件加工用粘着片中,粘着剂层由活性能量射线固化性的粘着剂构成,所述粘着剂由含有在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物的粘着性组合物形成,该丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(Tg)在上述范围内,并且在基材的与粘着剂层接触的面上形成有含有吡咯烷酮类化合物的涂层,由此可减少残胶的问题。

[0015] 在上述发明(发明1)中,优选:所述丙烯酸类聚合物在该聚合物的主链上包含来自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构,所述(甲基)丙烯酸烷基酯中的丙烯酸基的碳原子数为1~4(发明2)。

[0016] 在上述发明(发明1、2)中,优选:所述丙烯酸类聚合物在该聚合物的主链上包含来自含官能团单体的结构,所述丙烯酸类聚合物整体中的来自所述含官能团单体的结构部分的比例为0.1质量%以上、12质量%以下(发明3)。

[0017] 在上述发明(发明1~3)中,优选:所述吡咯烷酮类化合物为以乙烯基吡咯烷酮作为主要结构单元的聚合物(发明4)。

[0018] 在上述发明(发明1~4)中,优选:所述基材在25℃下的储能模量为1000MPa以上(发明5)。

[0019] 在上述发明(发明5)中,优选:所述基材以聚对苯二甲酸乙二醇酯膜作为基材本体(发明6)。

[0020] 在上述发明(发明1~6)中,优选所述工件加工用粘着片为切割片(发明7)。

[0021] 第二,本发明提供一种工件加工用粘着片的制造方法,其为所述工件加工用粘着片(发明1~7)的制造方法,所述制造方法的特征在于,其具备:在基材本体的单面上形成含有吡咯烷酮类化合物的涂层,获得所述基材的工序;将所述粘着性组合物涂布在剥离片的剥离面上,形成所述粘着剂层的工序;及将所述基材的涂层侧的面与所述粘着剂层贴合的工序(发明8)。

[0022] 第三,本发明提供一种工件加工用粘着片的制造方法,其为所述工件加工用粘着片(发明3)的制造方法,所述制造方法的特征在于,其具备:制备使含官能团单体以5质量%以上、35质量%以下的量进行共聚而成的(甲基)丙烯酸酯聚合物,使具有官能团的含活性能量射线固化性基团的化合物与所述(甲基)丙烯酸酯聚合物反应,制备在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物,制备含有该丙烯酸类聚合物的粘着性组合物的工序;在基材本体的单面上形成含有吡咯烷酮类化合物的涂层,获得所述基材的工序;将所述粘着性组合物涂布在剥离片的剥离面,形成所述粘着剂层的工序;及将所述基材的涂层侧的面与所述粘着剂层贴合的工序(发明9)。

[0023] 在上述发明(发明9)中,优选:相对于所述含官能团单体的官能团的量,所述具有官能团的含活性能量射线固化性基团的化合物的量为60摩尔%以上、99摩尔%以下(发明10)。

[0024] 发明效果

[0025] 本发明的工件加工用粘着片可抑制工件上的残胶。此外,根据本发明的工件加工用粘着片的制造方法,可高效制造可抑制工件上的残胶的工件加工用粘着片。

## 附图说明

[0026] 图1为本发明的一个实施方案的工件加工用粘着片的剖面图。

## 具体实施方式

[0027] 以下,对本发明的实施方案进行说明。

[0028] 本发明的一个实施方案的工件加工用粘着片具备基材和层叠在该基材的单面上的粘着剂层。该粘着剂层由活性能量射线固化性的粘着剂构成,该粘着剂由含有在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物的粘着性组合物形成,上述丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(Tg)为-80℃以上、-30℃以下。此外,在上述基材的与粘着剂层接触的面上,形成有含有吡咯烷酮类化合物的涂层。

[0029] 使用本实施方案的工件加工用粘着片时,在工件加工用粘着片的粘着剂层的与基材相反侧的面(以下,有时称为“粘着面”)上贴附工件,并在工件加工用粘着片上对工件进行规定的加工。接着,对粘着剂层照射能量射线而使粘着剂层固化后,工件加工用粘着片与工件会被分离。本实施方案的工件加工用粘着片通过具有上述构成,在与工件分离时,可有效抑制工件上的残胶。特别是,若粘着剂层由活性能量射线固化性的粘着剂构成,且该粘着剂由含有在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物的粘着性组合物形成,则通过活性能量射线的照射,易于降低对工件的粘着力,在与工件分离时,不易在工件侧残留粘着剂。此外,当粘着剂的玻璃化转变温度(Tg)为-30℃以下时,对基材的密合性变高,在与工件分离时,不易在工件侧残留粘着剂。进一步,通过在基材的与粘着剂层接触的面上存在含有吡咯烷酮类化合物的涂层,基材与粘着剂层的密合性变得更高,在与工件分离时,不易在工件侧残留粘着剂。即使工件的与工件加工用粘着片的粘着面接触的面上存在微小凹部,也能良好地发挥该抑制残胶的效果。

[0030] 从抑制残胶的角度出发,上述丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(Tg)需要为-30℃以下,优选为-32℃以下,特别优选为-35℃以下。此外,从相同的抑制残胶的角度出发,上述丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(Tg)优选为-80℃以上,更优选为-70℃以上,特别优选为-55℃以上。另外,本说明书中的玻璃化转变温度(Tg)为通过Fox公式求得的计算值。

[0031] 另一方面,本实施方案中的基材在25℃下的储能模量优选为1000MPa以上。通过使基材具有该储能模量,在切割时,工件加工用粘着片的晃动的发生减少,贴附在工件加工用粘着片上的工件的移动受到限制,其结果,崩边的发生得以抑制。通常,若基材具有上述较大的储能模量,则基材与粘着剂层的密合性降低,在与工件分离时,容易在工件侧残留粘着剂,但本实施方案的工件加工用粘着片通过具有上述构成,即使在使用具有上述较大的储能模量的基材的情况下,仍能抑制残胶。

[0032] 从上述角度出发,基材在25℃下的储能模量更优选为1200MPa以上,特别优选为1500MPa以上。另一方面,基材在25℃下的储能模量优选为3000MPa以下。通过使储能模量的上限值为上述值,工件加工用粘着片具有适当的弹性,可良好地进行与工件的分离(包括芯片的拾取)。另外,基材的储能模量的测定方法如后述的试验例所示。

[0033] 作为本实施方案的工件加工用粘着片的一个实例,将其具体构成示于图1。如图1所示,一个实施方案的工件加工用粘着片1具备基材2、层叠在该基材2的单面侧的粘着剂层3、及层叠在粘着剂层3的与基材2相反侧的剥离片4。基材2具备基材本体21及含有吡咯烷酮

类化合物的涂层22,该涂层22位于与粘着剂层3接触的一侧。此外,剥离片4以该剥离片4的剥离面与粘着剂层3接触的方式而设置。另外,本说明书中的剥离片的剥离面是指剥离片中具有剥离性的面,包括实施了剥离处理的面及即使未实施剥离处理仍显示出剥离性的面中的任一种。

[0034] 1. 工件加工用粘着片的构成构件

[0035] (1) 基材

[0036] 本实施方案中的基材2具备基材本体21、及设置在基材本体21的粘着剂层3侧的含有吡咯烷酮类化合物的涂层22。

[0037] (1-1) 基材本体

[0038] 本实施方案中的基材本体21只要在使用工件加工用粘着片时可发挥出所需功能即可,无特别限定。然而,从抑制切割时生边崩发的角度出发,基材2优选为可发挥所述储能模量的基材。另外,本实施方案中,由于涂层22几乎不会对基材2的储能模量造成影响,可将基材2的储能模量与基材本体21的储能模量视为相同。

[0039] 当工件为半导体晶圆这种对活性能量射线(特别是紫外线)不具备透射性或者对活性能量射线(特别是紫外线)的透射性较低的工件时,基材本体21优选对活性能量射线具有良好的透射性。通过隔着基材2对粘着剂层3照射活性能量射线,可使该粘着剂层3良好地固化。此外,当工件为玻璃构件这种由对活性能量射线具有良好的透射性的材质构成的工件时,在该玻璃构件的表面存在有凹凸(例如,因印刷形成的凹凸)进而存在因该凹凸造成活性能量射线(特别是紫外线)无法发挥充分透射性的可能性时,基材本体21优选对活性能量射线具有良好的透射性。

[0040] 基材本体21优选为以树脂类的材料为主要材料的树脂膜。作为其具体实例,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类膜;乙烯-醋酸乙烯酯共聚物膜;乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物膜、其他的乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物膜等乙烯类共聚物膜;聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、聚甲基戊烯膜、乙烯-降冰片烯共聚物膜、降冰片烯树脂膜等聚烯烃类膜;聚氯乙烯膜、氯乙烯共聚物膜等聚氯乙烯类膜;(甲基)丙烯酸酯共聚物膜;聚氨酯膜;聚酰亚胺膜;聚苯乙烯膜;聚碳酸酯膜;氟树脂膜等。作为聚乙烯膜的实例,可列举出低密度聚乙烯(LDPE)膜、线性低密度聚乙烯(LLDPE)膜、高密度聚乙烯(HDPE)膜等。此外,也可使用它们的交联膜、离子聚合物膜等改性膜。此外,基材也可以是将上述膜进行多层层叠而形成的层叠膜。在该层叠膜中,构成各层的材料可以为相同种类,也可以为不同种类。另外,本说明书中的“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸及甲基丙烯酸。

[0041] 其他类似术语也相同。

[0042] 作为本实施方案中的基材本体21,在上述膜中,优选聚酯类膜、硬质氯乙烯膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜等,特别优选聚酯类膜。此外,在聚酯类膜中,特别优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。上述膜易于满足所述储能模量,因此,易于抑制崩边的发生。

[0043] 基材本体21也可含有阻燃剂、增塑剂、抗静电剂、润滑剂、抗氧化剂、着色剂、红外线吸收剂、紫外线吸收剂、离子捕捉剂等各种添加剂。作为这些添加剂的含量,并无特别限定,但优选设为使基材本体21发挥出所需功能的范围。

[0044] 基材本体21的厚度能够根据工件加工用粘着片1被使用的方法而适当设定,而从

抑制发生崩边的角度出发,优选为20 $\mu\text{m}$ 以上,特别优选为25 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为40 $\mu\text{m}$ 以上。此外,该厚度优选为450 $\mu\text{m}$ 以下,特别优选为300 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为200 $\mu\text{m}$ 以下。

#### [0045] (1-2) 涂层

[0046] 本实施方案中的涂层22含有吡咯烷酮类化合物。由于存在涂层22,基材2与粘着剂层3的密合性增高,在与工件分离时能够有效抑制残胶。虽然并不一定明确其理由,但推测这是由于吡咯烷酮类化合物与构成粘着剂层3的粘着剂中所含的官能团、特别是羟基进行键合或反应,而使粘着剂层3易于与涂层22密合。

[0047] 吡咯烷酮类化合物只要为具有吡咯烷酮骨架的化合物即可,可以是单体,也可以是聚合物。其中,从粘着剂层3对涂层22的密合性的角度出发,优选为具有吡咯烷酮骨架的聚合物,特别优选为以乙烯基吡咯烷酮作为主要结构单元的聚合物。该聚合物可以是乙烯基吡咯烷酮的均聚物(聚乙烯基吡咯烷酮),也可以是乙烯基吡咯烷酮与其他单体的共聚物。当为这种共聚物时,乙烯基吡咯烷酮成分的含有比率优选为50质量%以上。

[0048] 作为其他单体,可列举出具有乙烯基、(甲基)丙烯酰基、烯丙基等加成聚合性不饱和基团的单体。该其他单体也可以在侧链具有烷基、烷酯基、烷醚基、羟基、羧基、酰胺基、氨基、聚烷醚等。

[0049] 作为上述其他单体,具体而言,可列举出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯等(甲基)丙烯酸与二醇的单酯、(甲基)丙烯酸的碱金属盐、(甲基)丙烯酸的铵盐、醋酸乙烯酯、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基己内酰胺、(甲基)丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等乙烯单体等。

[0050] 具有吡咯烷酮骨架的聚合物的重均分子量优选为50000以上,特别优选为100000以上。此外,该重均分子量优选为1000000以下,特别优选为800000以下,进一步优选为700000以下。此处,本说明书中的重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定的标准聚苯乙烯换算的值。

[0051] 本实施方案中的涂层22优选通过涂布含有吡咯烷酮类化合物的涂布剂而形成。该涂布剂优选除了含有吡咯烷酮类化合物以外,还含有粘结剂树脂,进一步优选还含有与粘结剂树脂反应的固化剂(交联剂)。

[0052] 涂布剂中的吡咯烷酮类化合物的含量(固体成分换算)优选为20质量%以上,特别优选为30质量%以上。此外,该含量优选为80质量%以下,特别优选为70质量%以下。

[0053] 作为粘结剂树脂,可优选列举出聚酯类粘结剂树脂、丙烯酸类粘结剂树脂、聚醚-氨基甲酸酯类粘结剂树脂等。其中,从对基材的亲亲和性的角度出发,优选聚酯类粘结剂树脂。作为聚酯类粘结剂树脂,优选水性聚酯类粘结剂树脂。水性聚酯类粘结剂树脂溶解于水中而呈水溶液的形态、或呈作为乳液而分散于水中的水分散体的形态。

[0054] 上述水性聚酯类粘结剂树脂优选酸值为10.0KOHmg/g以上、羟值为2.0KOHmg/g以上。由此,对基材本体21的密合性优异。从该角度出发,水性聚酯类粘结剂树脂的酸值更优选为15.0KOHmg/g以上,特别优选为20.0KOHmg/g以上,进一步优选为30.0KOHmg/g以上,最优选为40.0KOHmg/g以上。此外,水性聚酯类粘结剂树脂的羟值更优选为2.5KOHmg/g以上,特别优选为3.0KOHmg/g以上,进一步优选为3.5KOHmg/g以上,最优选为4.0KOHmg/g以上。另外,上述的酸值及羟值为按照JIS K0070-1992测定的值。

[0055] 作为上述水性聚酯类粘结剂树脂,可列举出醇成分与羧酸成分进行缩聚而得到的共聚物、及该共聚物的改性物等。

[0056] 作为上述醇成分,可使用在1分子中具有2个以上羟基的多元醇。作为具体的醇成分,例如,可列举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-丁二醇、3-甲基-1,2-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,4-戊二醇、2,4-戊二醇、3-甲基-4,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇、1,4-己二醇、2,5-己二醇、新戊二醇、羟基特戊酸新戊二醇酯等二醇类;对这些二醇类加成了 $\epsilon$ -己内酯等内酯类而成的聚内酯二醇;对苯二甲酸双(羟乙基)酯等聚酯二醇类;1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇、氢化双酚A、氢化双酚F、螺环二醇(spiroglycol)、二羟甲基三环癸烷等二价环醇;双酚A的环氧乙烷或环氧丙烷加成产物;丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、二甘油(diglycerin)、三甘油(triglycerin)、1,2,6-己三醇、新戊四醇、二新戊四醇、山梨醇、甘露醇等三价以上的多元醇。这些醇成分可单独使用或组合使用两种以上。

[0057] 作为上述羧酸成分,可使用1分子中具有2个以上羧基的多元酸。作为具体的羧酸成分,例如,可列举出邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、二苯基甲烷-4,4'-二羧酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、氯桥酸、马来酸、富马酸、衣康酸、环己烷-1,3-二羧酸、环己烷-1,4-二羧酸、六氢邻苯二甲酸、六氢间苯二甲酸、六氢对苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸等二羧酸及其酸酐;偏苯三甲酸、均苯三甲酸、甲基环己烷三羧酸、六氢偏苯三甲酸、四氯己烷三羧酸等三羧酸及其酸酐;1,2,4,5-环己烷四羧酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸、1,2,3,4-环丁烷四羧酸、1,2,3,4-环戊烷四羧酸、均苯四甲酸等四羧酸及其酸酐等。这些羧酸成分可单独使用或组合使用两种以上。

[0058] 从在水中的溶解性或分散性、及对基材本体21的密合性的角度出发,水性聚酯类粘结剂树脂的重均分子量优选为1000~20000,更优选为1500~15000,特别优选为2000~10000,进一步优选为500~7500。

[0059] 涂布剂中的粘结剂树脂的含量(固体成分换算)优选为20质量%以上,特别优选为30质量%以上。此外,该含量优选为80质量%以下,特别优选为70质量%以下。

[0060] 作为固化剂,只要与粘结剂树脂反应即可,并无特别限定,例如,可列举出环氧类化合物、碳二亚胺类化合物、噁唑啉类化合物、酰肼类化合物、异氰酸酯类化合物、烷氧基硅烷类化合物、胺类化合物等。这些固化剂可使用单独一种,也可组合使用两种以上。其中,从与水性聚酯类粘结剂树脂的反应性的角度出发,优选环氧类化合物、碳二亚胺类化合物或噁唑啉类化合物,特别优选噁唑啉类化合物。此外,从与水性聚酯类粘结剂树脂的相容性的角度出发,这些化合物优选为水溶性。

[0061] 作为环氧类化合物,分子中具有2个以上的环氧基或缩水甘油基即可。此外,作为碳二亚胺类化合物,分子中含有至少2个以上碳二亚胺基即可。

[0062] 作为噁唑啉类化合物,分子中含有至少2个以上噁唑啉基即可,例如,可列举出在2位的碳原子位置具有含有不饱和碳碳键的取代基的加成聚合性2-噁唑啉(例如,2-异丙烯基-2-噁唑啉)的均聚物、该加成聚合性2-噁唑啉与其他不饱和单体的共聚物等。

[0063] 当噁唑啉类化合物为聚合物时,其重均分子量优选为10000~300000,更优选为50000~200000。



[0064] 涂布剂中的固化剂的含量(固体成分换算)优选为1质量%以上,特别优选为3质量%以上。此外,该含量优选为20质量%以下,特别优选为15质量%以下。

[0065] 从对粘着剂层3的密合性的角度出发,涂层22的厚度的下限值优选为0.01 $\mu\text{m}$ 以上,特别优选为0.03 $\mu\text{m}$ 以上。此外,从防止粘连的角度出发,涂层22的厚度的上限值优选为10 $\mu\text{m}$ 以下,特别优选为1 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为0.2 $\mu\text{m}$ 以下。

[0066] (2)粘着剂层

[0067] 本实施方案中的粘着剂层3由活性能量射线固化性的粘着剂构成,该粘着剂由含有在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物(A)的粘着性组合物(以下,有时称为“粘着性组合物P”)形成。本实施方案中的粘着性组合物P优选在含有丙烯酸类聚合物(A)的同时还含有交联剂(B),进一步优选还含有光聚合引发剂(C)。

[0068] (2-1)各成分

[0069] (2-1-1)在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物(A)

[0070] 在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物(A)优选为通过使具有官能团的(甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)与具有可与该官能团反应的官能团的含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)反应而得到的聚合物。

[0071] (甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)优选为通过至少使(甲基)丙烯酸烷基酯(A1)与具有反应性官能团的含官能团单体(A2)进行共聚而得到的聚合物。

[0072] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯(A1),优选烷基的碳原子数为1~18,特别优选碳原子数为1~4。通过使碳原子数为1~4,所获得的粘着剂层3对基材2的密合性变得更高。

[0073] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯(A1)的具体实例,可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸硬脂酸酯等。其中,优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯或(甲基)丙烯酸正丁酯,特别优选甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸正丁酯。这些(甲基)丙烯酸烷基酯可单独使用,也可组合使用两种以上。

[0074] (甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)中的来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(A1)的结构部分的质量的比例优选为50~98质量%,特别优选为60~95质量%,进一步优选为70~90质量%。

[0075] 作为含官能团单体(A2),可使用具有可与含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)所具有的官能团反应的反应性官能团的单体。作为含官能团单体(A2)所具有的官能团,例如,可列举出羟基、羧基、氨基、取代氨基、环氧基等,其中,优选羟基或羧基,特别优选羟基。另外,使用交联剂(B)时,含官能团单体(A2)所具有的反应性官能团优选与该交联剂(B)反应。

[0076] 使用具有羟基的单体(含羟基单体)作为含官能团单体(A2)时,作为其实例,可列举出(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,作为其具体实例,可列举出(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯等。其中,从羟基的反应性及共聚性的点出发,优选(甲基)丙烯酸2-羟乙酯。这些含羟基单体可单独使用,也可组合使用两种以上。

[0077] 使用具有羧基的单体(含羧基单体)作为含官能团单体(A2)时,作为其实例,可列举出烯属不饱和羧酸,作为其具体实例,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸、柠康酸等。其中,从羧基的反应性及共聚性的点出发,优选丙烯酸。这些含羧基单体可单独使用,也可组合使用两种以上。

[0078] 另外,也可组合使用不同种类的含官能团单体(A2)。例如,也可组合使用上述含羟基单体与含羧基单体。

[0079] (甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)中的来自含官能团单体(A2)的结构部分的质量的比例优选为5质量%以上,特别优选为7质量%以上,进一步优选为10质量%以上。此外,该比例优选为35质量%以下,特别优选为30质量%以下,进一步优选为17质量%以下。通过使来自含官能团单体(A2)的结构部分的质量的比例在上述范围内,可使对在侧链导入有能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物(A)的含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)的导入量在适合的范围内。此外,当使用交联剂(B)使含官能团单体(A2)与交联剂(B)反应时,能够使基于交联剂(B)的交联的程度、即凝胶分率在适合的范围内,能够控制粘着剂层3的内聚力等物性。进一步,若该比例为17质量%以下,则抑制残胶的效果更优异。

[0080] (甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)也可以是使上述(甲基)丙烯酸烷基酯(A1)及含官能团单体(A2)一同与其他单体进行共聚而得到的聚合物。

[0081] 作为上述其他单体,例如,可列举出(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基甲酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等含烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸环己酯等具有脂肪族环的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸苯酯等具有芳香族环的(甲基)丙烯酸酯;N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-(甲基)丙烯酰基吡咯烷酮等具有含氮杂环的单体;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺等非交联性的丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯等具有非交联性的叔氨基的(甲基)丙烯酸酯;醋酸乙烯酯;苯乙烯等。其中,优选具有含氮杂环的单体、非交联性的丙烯酰胺或醋酸乙烯酯,特别优选N-(甲基)丙烯酰基吗啉、二甲基(甲基)丙烯酰胺或醋酸乙烯酯,进一步优选N-丙烯酰基吗啉或二甲基丙烯酰胺。通过使该单体进行共聚,所得到的粘着剂层3对基材2的密合性更优异。这些其他单体可单独使用,也可组合使用两种以上。

[0082] (甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)中的来自上述其他单体的结构部分的质量的比例优选为1质量%以上,特别优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上。此外,该比例优选为20质量%以下,特别优选为18质量%以下,进一步优选为15质量%以下。由此,所得到的粘着剂层3对基材2的密合性更优异。

[0083] (甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)的聚合形态可以是无规共聚物,也可以是嵌段共聚物。此外,关于聚合法并无特别限定,可通过常规的聚合法、例如溶液聚合法进行聚合。

[0084] 另一方面,含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)含有:可与含官能团单体(A2)的官能团反应的官能团、及含有通过活性能量射线的照射而断裂的碳碳双键的活性能量射线固化性基团。

[0085] 作为可与含官能团单体(A2)的官能团反应的官能团,例如,可列举出异氰酸酯基、环氧基等,其中,优选与羟基的反应性高的异氰酸酯基。

[0086] 作为含有碳碳双键的活性能量射线固化性基团,优选(甲基)丙烯酰基等。另外,在

1分子含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)中,优选存在1~5个、特别优选存在1~3个通过活性能量射线的照射而断裂的碳碳双键。

[0087] 作为含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)的实例,可列举出2-甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯、间异丙烯基- $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酰基异氰酸酯、烯丙基异氰酸酯、1,1-(双丙烯酰氧甲基)乙基异氰酸酯;通过二异氰酸酯化合物或多异氰酸酯化合物与(甲基)丙烯酸羟乙酯的反应而得到的丙烯酰基单异氰酸酯化合物;通过二异氰酸酯化合物或多异氰酸酯化合物与多元醇化合物及(甲基)丙烯酸羟乙酯的反应而得到的丙烯酰基单异氰酸酯化合物等。其中,特别优选2-甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯。另外,含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)可单独使用,也可组合使用两种以上。

[0088] 在制备丙烯酸类聚合物(A)的基础上,(甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)的制备、及(甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)与含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)的反应,可利用常规方法进行。在该反应工序中,(甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)中的来自含官能团单体(A2)的反应性官能团与含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)中的官能团反应。由此,可获得在侧链导入有能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物(A)。另外,(甲基)丙烯酸酯聚合物(AP)与含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)的反应优选在有有机金属催化剂等催化剂的存在下进行。

[0089] 在丙烯酸类聚合物(A)中,相对于含官能团单体(A2)的反应性官能团的量,含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)的量优选为60摩尔%以上,特别优选为70摩尔%以上。此外,该含活性能量射线固化性基团的化合物(A3)的量优选为99摩尔%以下,特别优选为95%以下,进一步优选为90摩尔%以下。

[0090] 丙烯酸类聚合物(A)整体中的来自含官能团单体(A2)的结构部分的比例优选为0.1质量%以上,特别优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上。此外,该比例优选为12质量%以下,特别优选为10质量%以下,进一步优选为8质量%以下。由此,所获得的粘着剂层3对基材2(涂层21)的密合性更优异。

[0091] 丙烯酸类聚合物(A)的重均分子量(Mw)优选为1万以上。此外,该重均分子量(Mw)优选为150万以下。通过使丙烯酸类聚合物(A)的重均分子量(Mw)在上述范围内,可确保粘着性组合P的涂布性,且粘着剂层3的内聚性变得良好,因此可获得适于切割等的物性。

[0092] 另外,在侧链导入有能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物(A)的玻璃化转变温度(Tg)如上所述。

[0093] (2-1-2) 交联剂(B)

[0094] 粘着性组合P优选含有可将在侧链导入有能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物(A)交联的交联剂(B)。此时,本实施方案中的粘着剂层3含有通过该丙烯酸类聚合物(A)与交联剂(B)的交联反应而得到的交联产物。通过使用该交联剂(B),易于将形成粘着剂层3的粘着剂的凝胶分率调整至适合的范围内,可获得适于切割等的物性。

[0095] 作为交联剂(B)的种类,例如,可列举出环氧类化合物、多异氰酸酯类化合物、金属螯合物类化合物、氮丙啶类化合物等聚亚胺类化合物、三聚氰胺树脂、尿素树脂、二醛类、羟甲基聚合物、金属醇盐、金属盐等。其中,出于易于控制交联反应等的理由,优选使用环氧类化合物或多异氰酸酯类化合物,特别优选使用多异氰酸酯类化合物。

[0096] 作为环氧类化合物,例如,可列举出1,3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己

烷、N,N',N',N'-四缩水甘油基-间-苯二甲胺、乙二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷二缩水甘油醚、二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基胺等。

[0097] 多异氰酸酯类化合物为每1分子具有2个以上异氰酸酯基的化合物。具体而言,可列举出甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯等脂环式多异氰酸酯等。进一步可列举出它们的缩二脲体、异氰脲酸酯体、加合物等。作为加合物,可列举出与乙二醇、丙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、蓖麻油等低分子含活性氢的化合物的反应产物。

[0098] 交联剂(B)可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0099] 相对于在侧链导入有能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物(A)100质量份,粘着性组合物P中的交联剂(B)的含量优选为0.01~15质量份,特别优选为0.05~10质量份,进一步优选为0.1~2质量份。

[0100] (2-1-3)光聚合引发剂(C)

[0101] 当使用紫外线作为使活性能量射线固化性的粘着剂固化时所使用的活性能量射线时,粘着性组合物P优选进一步含有光聚合引发剂(C)。通过含有该光聚合引发剂(C),可在侧链导入有能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物(A)高效进行聚合及固化,并且,可以减少聚合固化时间及活性能量射线的照射量。

[0102] 作为光聚合引发剂(C),例如,可列举出二苯甲酮、苯乙酮、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚、苯偶姻苯甲酸、苯偶姻苯甲酸甲酯、苯偶姻二甲基缩酮、2,4-二乙基噻吨酮、1-羟基环己基苯基酮、苄基二苯基硫醚、一硫化四甲基秋兰姆、偶氮二异丁腈、苯偶酰、二苯偶酰、丁二酮、 $\beta$ -氯蒽醌、(2,4,6-三甲基苄基二苯基)氧化膦、N,N-二乙基二硫代氨基甲酸2-苯并噻唑酯、低聚{2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-丙烯基)苯基]丙酮}、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基-2-甲基-丙烷-1-酮等。这些光聚合引发剂可单独使用,也可组合使用两种以上。

[0103] 相对于在侧链导入有能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物(A)100质量份,粘着性组合物P中的光聚合引发剂(C)的含量优选为0.1~10质量份,特别优选为0.5~8质量份。

[0104] (2-1-4)其他成分

[0105] 只要不会损害由本实施方案的工件加工用粘着片1带来的上述效果,则本实施方案中的粘着性组合物P中可添加所需的添加剂,例如抗静电剂、增粘剂、抗氧化剂、光稳定剂、软化剂、填充剂等。另外,下述的稀释溶剂不包含于构成粘着性组合物P的添加剂。

[0106] (2-2)粘着性组合物的制备

[0107] 本实施方案中的粘着性组合物P可通过以下方式制备:制备丙烯酸类聚合物(A),根据所需向所得到的丙烯酸类聚合物(A)中混合交联剂(B)、光聚合引发剂(C)及添加剂。此时,也可根据所需添加稀释溶剂,从而获得粘着性组合物P的涂布液。

[0108] 作为上述稀释溶剂,例如,可使用己烷、丁烷、环己烷等脂肪族烃、甲苯、二甲苯等芳香族烃、二氯甲烷、二氯乙烷等卤代烃、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、1-甲氧基-2-丙醇等醇、丙酮、甲基乙基酮、2-戊酮、异佛尔酮、环己酮等酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯、乙基溶纤剂等溶纤剂类溶剂等。

[0109] 作为以上述方式制备的涂布液的浓度及粘度,只要是可涂布的范围即可,并无特

别限制,可根据情况适当选择。例如,以使粘着性组合物P的浓度成为10质量%以上、60质量%以下的方式进行稀释。另外,在获得涂布液时,稀释溶剂等的添加并非必要条件,若粘着性组合物P为可涂布的粘度等,则也可以不添加稀释溶剂。此时,粘着性组合物P为将丙烯酸类聚合物(A)的聚合溶剂直接当作稀释溶剂的涂布液。

[0110] (2-3) 粘着剂层的厚度

[0111] 本实施方案中的粘着剂层3的厚度优选为10 $\mu\text{m}$ 以上,特别优选为15 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为20 $\mu\text{m}$ 以上。由此,工件加工用粘着片1易于发挥出良好的粘着力,例如,可有效抑制切割时的芯片飞散等。此外,粘着剂层3的厚度优选为100 $\mu\text{m}$ 以下,特别优选为50 $\mu\text{m}$ 以下。由此,在照射活性能量射线后,对加工后的工件的粘着力适度降低,易于将工件从工件加工用粘着片1上分离。

[0112] (3) 剥离片

[0113] 本实施方案的工件加工用粘着片1在粘着剂层3上层叠有剥离片4。该剥离片4可以用以形成粘着剂层3的工序材料,也可以在工件加工用粘着片1贴附在工件上之前的期间内,保护粘着剂层3的粘着面。此外,在本实施方案的工件加工用粘着片1中,也可以省略剥离片4。

[0114] 剥离片4的构成为任意,可举例出塑料膜通过剥离剂等而进行了剥离处理而成的剥离片。作为塑料膜的具体实例,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯膜,及聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃膜。作为剥离剂,可使用硅酮(silicone)类、氟类、长链烷基类的剥离剂等,其中,优选价廉并可获得稳定性能的硅酮类剥离剂。剥离片4的厚度并无特别限制,但通常为20 $\mu\text{m}$ 以上、250 $\mu\text{m}$ 以下。

[0115] (4) 其他构件

[0116] 本实施方案的工件加工用粘着片1也可在粘着剂层3中的粘着面上层叠有粘合剂层。此时,本实施方案的工件加工用粘着片1通过如上所述具备粘合剂层,可用作切割-固晶片。对于该切割-固晶片,通过在粘合剂层的与粘着剂层3相反侧的面上贴附工件,并将粘合剂层连同该工件一起进行切割,可获得层叠有经单颗化(singulation)的粘合剂层的芯片。该芯片通过该经单颗化的粘合剂层,可易于固定在搭载该芯片的对象上。作为构成上述粘合剂层的材料,优选使用含有热塑性树脂与低分子量的热固性粘合成成分的材料、或含有B阶段(半固化状)的热固型粘合成成分的材料。

[0117] 此外,本实施方案的工件加工用粘着片1也可在粘着剂层3中的粘着面上层叠有保护膜形成层。此时,本实施方案的工件加工用粘着片1可以用作保护膜形成用兼工件加工用的片材。对于该片材,例如,通过在保护膜形成层的与粘着剂层3相反侧的面上贴附工件,并将保护膜形成层连同该工件一起进行切割,可获得层叠有经单颗化的保护膜形成层的芯片。作为该工件,优选使用在单面上形成有电路的工件,此时,通常,在与形成有该电路的面相反侧的面上层叠有保护膜形成层。经单颗化的保护膜形成层,通过在特定的时刻固化,可将具有充分耐久性的保护膜形成在芯片上。保护膜形成层优选由未固化的固化性粘合剂构成。

[0118] 2. 工件加工用粘着片的物性

[0119] 对于本实施方案的工件加工用粘着片1,将工件加工用粘着片1中的粘着剂层3侧的面固定在支撑体上,对粘着剂层3照射活性能量射线而使粘着剂层3固化后,作为将基材2

以180°的剥离角度、300mm/分钟的剥离速度从粘着剂层3上剥离时的剥离力而测定的、基材2与粘着剂层3之间的层间强度优选为1000mN/25mm以上,特别优选为3000mN/25mm以上,进一步优选为5000mN/25mm以上。通过使该层间强度为上述值,可有效抑制与工件分离时的残胶。本实施方案的工件加工用粘着片1通过具有所述构成及物性,可达成上述层间强度。另外,上述层间强度的上限值并无特别限定,但通常优选为50000mN/25mm以下。此外,上述层间强度的测定方法的详细内容如下述试验例中所记载。

#### [0120] 3. 工件加工用粘着片的制造方法

[0121] 本实施方案的工件加工用粘着片1的制造方法并无特别限定。作为优选的制造方法,其具备:在基材本体21的单面上形成含有吡咯烷酮类化合物的涂层22,获得基材2的工序;将粘着性组合物P(的涂布液)涂布在剥离片4的剥离面上,形成粘着剂层3的工序;及将上述基材2的涂层22侧的面与粘着剂层3贴合的工序。

[0122] 可通过公知方法在基材本体21的单面上形成涂层22。例如,通过棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、刮板涂布法、模具涂布法、凹版涂布法等,将用以形成涂层22的涂布剂涂布在基材本体21的单面上,从而形成涂膜,并使该涂膜干燥,由此可形成涂层22。

[0123] 此外,可通过公知方法在剥离片4的剥离面上形成粘着剂层3。例如,通过棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、刮板涂布法、模具涂布法、凹版涂布法等,将粘着性组合物P的涂布液涂布在剥离片4的剥离面,从而形成涂膜,并使该涂膜干燥,由此可形成粘着剂层3。

[0124] 当粘着性组合物P含有交联剂(B)时,优选:通过变更上述干燥的条件(温度、时间等)、或另外设置加热处理,推进涂膜内的丙烯酸类聚合物(A)与交联剂(B)的交联反应,在粘着剂层3内以所需的存在密度形成交联结构。

[0125] 将基材2的涂层22侧的面与粘着剂层3贴合后,为了使上述交联反应充分进行,也可以进行例如在23℃、相对湿度50%的环境下静置数日的、所谓熟化(aging)。

[0126] 以上述方式将形成在剥离片4上的粘着剂层3转印至基材2上的方法的生产效率高,故而优选。一般而言,对于利用该转印的方法,有基材与粘着剂层的密合性变低的倾向。然而,本实施方案的工件加工用粘着片1通过具有所述构成及物性,即使通过该方法进行制造,基材2与粘着剂层3的密合性仍高,因此,可有效抑制与工件分离时的工件上的残胶。

[0127] 另外,尽管会降低生产效率,但也可不以上述方式将形成在剥离片4上的粘着剂层3转印至基材2上,而是直接在基材2的涂层22上形成粘着剂层3。此时,可以在粘着剂层3上层叠剥离片4,也可以不层叠剥离片4。

#### [0128] 4. 工件加工用粘着片的使用方法

[0129] 本实施方案的工件加工用粘着片1可以用于工件的加工。即,可以将本实施方案的工件加工用粘着片1的粘着面贴附在工件后,在工件加工用粘着片1上,对该工件进行加工。

[0130] 使用本实施方案的工件加工用粘着片1而施以加工的工件,并无特别限定。作为该工件的实例,可列举出半导体晶圆、半导体封装等半导体构件、玻璃板等玻璃构件等。根据本实施方案的工件加工用粘着片1,可抑制加工后的工件上的残胶,因此优选使用于要求不产生这种残胶的工件。

[0131] 作为使用本实施方案的工件加工用粘着片1而进行的加工,可列举出背面研磨、切割、扩展、拾取等。可以使用一片工件加工用粘着片1,进行上述各种加工,也可以在一连串的加工中途更换贴附工件加工用粘着片1。

[0132] 此外,在完成上述加工后,在将加工后的工件从工件加工用粘着片1上分离时,优选在该分离前对粘着剂层3照射活性能量射线。由此,可以降低对加工后的工件的粘着力,可易于进行上述分离。作为上述活性能量射线,通常可以使用紫外线、电子射线等,特别优选易于操作的紫外线。

[0133] 上述紫外线的照射可以利用高压汞灯、熔融灯(fusion lamp)、氙灯等而进行,对于紫外线的照射量,照度优选为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、 $1000\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下。紫外线的光量优选为 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上,特别优选为 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上,进一步优选为 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。此外,紫外线的光量优选为 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下,特别优选为 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下,进一步优选为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。

[0134] 作为一个例子,在工件加工用粘着片1上,对作为工件的半导体晶圆或玻璃板进行切割,单颗化为多个半导体芯片后,根据需要对工件加工用粘着片1进行扩展。然后,对粘着剂层3照射活性能量射线而使粘着剂层3固化后,从工件加工用粘着片1上一个个拾取半导体芯片或玻璃芯片。

[0135] 本实施方案的工件加工用粘着片1通过具有所述构成及物性,可抑制构成粘着剂层3的粘着剂附着在所拾取的半导体芯片或玻璃芯片的表面。即,可抑制半导体芯片或玻璃芯片上的残胶。

[0136] 特别是,本实施方案的工件加工用粘着片1特别适合于表面具有凹部的工件。此时,可在该工件中存在凹部的面上,贴附工件加工用粘着片1的粘着面。作为这种具有凹部的工件,例如,可列举出具有通过激光照射(激光刻字)而形成有微小凹部的保护膜或密封树脂层的半导体晶圆、形成有刻沟等微小凹部的玻璃板等。本实施方案的工件加工用粘着片1即使使用于表面具有凹部的工件时,仍可良好地获得抑制残胶的效果。

[0137] 以上说明的实施方案是为了易于理解本发明而记载的,并非用以限定本发明而记载。因此,上述实施方案中公开的各要素还包括属于本发明的技术范围内的所有设计变更及均等物。

[0138] 例如,也可以无剥离片4,也可在基材2的与粘着剂层3相反侧的面上设置其他层。

[0139] 实施例

[0140] 以下,通过实施例等进一步具体说明本发明,但本发明的范围并不限定于这些实施例等。

[0141] [制造例1](基材X的制作)

[0142] (1) 涂布剂的制备

[0143] 向反应容器中倒入938g水及0.046mg硫酸铜(II),将其升温至 $60^\circ\text{C}$ 。接着,一边维持 $60^\circ\text{C}$ ,一边经180分钟滴加1kg的N-乙烯基吡咯烷酮、6g的25%氨水及34g的35质量%过氧化氢水溶液。滴加结束后,添加2g的25质量%氨水。自反应开始起4小时后,升温至 $80^\circ\text{C}$ ,添加5g的35质量%过氧化氢水。接着,自反应开始起5.5小时后,添加5g的35质量%过氧化氢水,进一步于 $80^\circ\text{C}$ 维持1小时,由此获得50质量%聚乙烯基吡咯烷酮水溶液。由此得到的聚乙烯基吡咯烷酮的重均分子量(Mw)为30万。

[0144] 将40质量份(固体成分换算;以下皆同)上述得到的聚乙烯基吡咯烷酮水溶液、50质量份聚酯类粘结剂树脂(GOO CHEMICAL CO.,LTD.制,产品名称“PLAS COAT:Z-730”,重均分子量:3000,酸值:50.0KOHmg/g,羟值:5.0KOHmg/g)、及5质量份含噁唑啉基的聚合物的水溶性固化剂(NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制,产品名称“EPOCROS:WS-300”,重均分子量:

120000) 进行混合,获得涂布剂(10质量%水溶液)。

[0145] (2) 涂层的形成

[0146] 使用迈耶棒(meyer bar),将上述得到的涂布剂涂布在作为基材本体的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(Mitsubishi Chemical Corporation.制,产品名称“PET100 T-100ミツビシ”,厚度100 $\mu\text{m}$ )的单面上。然后,通过使涂膜于110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥1分钟,在基材本体上形成厚度为0.05 $\mu\text{m}$ 的涂层(吡咯烷酮类涂层),将此作为基材X。

[0147] [制造例2](基材Y的制作)

[0148] (1) 涂布剂的制备

[0149] 将40质量份水溶性聚乙烯醇树脂(KURARAY CO.,LTD制,产品名称“POVAL”)、50质量份醇类粘结剂树脂(GOO CHEMICAL CO.,LTD.制,产品名称“PLAS COAT:Z-565”)、及5质量份含噁唑啉基的聚合物的水溶性固化剂(NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制,产品名称“EPOCROS:WS-300”,重均分子量:120000)进行混合,获得涂布剂(10质量%水溶液)。

[0150] (2) 涂层的形成

[0151] 使用迈耶棒,将上述得到的涂布剂涂布在作为基材本体的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(Mitsubishi Chemical Corporation.制,产品名称“PET100 T-100ミツビシ”,厚度100 $\mu\text{m}$ )的单面上。然后,通过使涂膜于110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥1分钟,在基材本体上形成厚度为0.05 $\mu\text{m}$ 的涂层(非吡咯烷酮类涂层),将此作为基材Y。

[0152] [实施例1]

[0153] (1) 粘着性组合物的制备

[0154] 通过溶液聚合法,将75质量份的丙烯酸正丁酯(BA)、10质量份的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、15质量份的丙烯酸2-羟乙酯(HEA)聚合,获得(甲基)丙烯酸酯聚合物。使该(甲基)丙烯酸酯聚合物,与相对于100g该(甲基)丙烯酸酯聚合物为30g(相对于丙烯酸2-羟乙酯相当于80摩尔%)的甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯(MOI)反应,获得在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物。该丙烯酸类聚合物的重均分子量( $M_w$ )为60万。

[0155] 将100质量份上述得到的在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物、7质量份作为光聚合引发剂的2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮(BASF CORPORATION制,产品名称“Omnirad 127”)、0.2质量份作为交联剂的三羟甲基丙烷改性甲苯二异氰酸酯(TOSOH CORPORATION制,产品名称“CORONATE L”)在溶剂中进行混合,获得粘着性组合物的涂布液。

[0156] (2) 粘着剂层的形成

[0157] 在通过在厚度为38 $\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的单面上形成硅酮类的剥离剂层而成的剥离片(LINTEC CORPORATION制,产品名称“SP-PET381031”)的剥离面上,涂布上述粘着性组合物的涂布液,并通过加热使其干燥,由此在剥离片上形成厚度为25 $\mu\text{m}$ 的粘着剂层。

[0158] (3) 工件加工用粘着片的制作

[0159] 将上述工序(2)中形成的粘着剂层的露出面与制造例1中制作的基材X的涂层侧的面进行贴合,由此获得工件加工用粘着片。

[0160] [实施例2~6、比较例1~2]

[0161] 除了将构成在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物((甲基)丙



烯酸酯聚合物)的各单体的种类及比例、以及该丙烯酸类聚合物的重均分子量(Mw)变更为如表1所示以外,以及与实施例1相同的方式制造工件加工用粘着片。

[0162] [比较例3~4]

[0163] 除了将构成在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物((甲基)丙烯酸酯聚合物)的各单体的种类及比例、以及该丙烯酸类聚合物的重均分子量(Mw)变更为如表1所示,并将基材X变更为基材Y以外,以及与实施例1相同的方式制造工件加工用粘着片。

[0164] [比较例5]

[0165] 除了将基材X变更为基材Y以外,以及与实施例1相同的方式制造工件加工用粘着片。

[0166] [比较例6]

[0167] 对利用小型T型模具挤出机(Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.制,产品名称“LABO PLASTOMILL”)将乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA)(DuPont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.制,产品名称“NUCREL N0903HC”)挤出成型而得到的厚度为80 $\mu$ m的EMAA膜,照射110kGy的电子射线2.2秒。除了用由此得到的EMAA膜替换基材X以外,以及与实施例1相同的方式制造工件加工用粘着片。

[0168] 此处,表1中所记载的缩写符号等的详细内容如下。

[0169] BA:丙烯酸正丁酯

[0170] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0171] HEA:丙烯酸2-羟乙酯

[0172] ACMO:N-丙烯酰吗啉

[0173] DMAA:N,N-二甲基丙烯酰胺

[0174] 2EHA:丙烯酸2-乙基己酯

[0175] VAc:醋酸乙烯酯

[0176] 上述重均分子量(Mw)为使用凝胶渗透色谱法(GPC)并在以下条件下测定(GPC测定)的标准聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0177] <测定条件>

[0178] • 测定装置:TOSOH CORPORATION制,HLC-8320

[0179] • GPC色谱柱(按照以下顺序通过):TOSOH CORPORATION制

[0180] TSK gel SuperH-H

[0181] TSK gel superHM-H

[0182] TSK gel superH2000

[0183] • 测定溶剂:四氢呋喃

[0184] • 测定温度:40 $^{\circ}$ C

[0185] [试验例1](基材的储能模量的测定)

[0186] 对于实施例及比较例中制作并使用的基材,利用下述装置并在下述条件下测定在25 $^{\circ}$ C下的储能模量。将结果示于表1。

[0187] 测定装置:动弹性模量测定装置,A&D Company,Limited制,产品名称“RHEOVIBRON DDV-01FP”

[0188] 试验开始温度:0 $^{\circ}$ C

[0189] 试验结束温度:200 $^{\circ}$ C

[0190] 升温速度:3°C/分

[0191] 频率:11Hz

[0192] 振幅:20 $\mu$ m

[0193] [试验例2] (玻璃化转变温度的计算)

[0194] 通过Fox公式计算出实施例及比较例中制备的在侧链导入有活性能量射线固化性基团的丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度(Tg)。将结果示于表1。

[0195] [试验例3] (层间强度的测定)

[0196] 将由基材、层叠在该基材的单面上的由高粘着力的紫外线固化性粘着剂构成的粘着剂层、及层叠在该粘着剂层的与基材相反的面上的剥离片这3层构成的高粘着力UV粘着片(LINTEC CORPORATION制,产品名称“Adwill D-510T”)的基材侧的面,隔着双面粘着胶带(LINTEC CORPORATION制,产品名称“TackLiner”),固定在作为支撑体的不锈钢板(SUS304#600)的单面上。

[0197] 接着,从上述高粘着力UV粘着片上剥离剥离片,使上述粘着剂层的与基材相反侧的面露出。接着,从实施例及比较例中制造的工件加工用粘着片上剥离剥离片,使粘着面露出,并将该粘着面贴附在上述高粘着力UV粘着片的粘着剂层的露出面上。

[0198] 接着,自工件加工用粘着片的基材侧的面,对工件加工用粘着片中的粘着剂层照射紫外线(照度:230mW/cm<sup>2</sup>,光量:190mJ/cm<sup>2</sup>),使工件加工用粘着片的粘着剂层及高粘着力UV粘着片的粘着剂层固化。

[0199] 之后,使用万能型拉伸试验机(Shimadzu CORPORATION制,产品名称“AUTOGRAPH AG-IS”),以180°的剥离角度及300mm/分钟的剥离速度的条件,将工件加工用粘着片的基材从工件加工用粘着片的粘着剂层上剥离,测定此时的剥离力(mN/25mm)。并将该剥离力作为层间强度(mN/25mm)。将结果示于表1。

[0200] 另外,对于实施例1~3的工件加工用粘着片,由于工件加工用粘着片的粘着剂层与基材的层间强度高,在基材或粘着剂层上发生了撕裂,故无法测定。

[0201] [试验例4] (残胶的评价)

[0202] 对硅晶圆的镜面,使用激光刻字装置(KEYENCE CORPORATION制,产品名称“MD-S9910A”)进行刻字。由此,对该镜面形成以剖面观测时宽度约为50 $\mu$ m、深度约为25 $\mu$ m的沟槽。

[0203] 接着,使用2kg的橡胶辊,将从实施例及比较例中制造的工件加工用粘着片上剥离剥离片而露出的粘着面,贴附在上述激光刻字后的镜面上,并放置20分钟。

[0204] 接着,自工件加工用粘着片的基材侧的面,对工件加工用粘着片的粘着剂层照射紫外线(照度:230mW/cm<sup>2</sup>,光量:190mJ/cm<sup>2</sup>),使工件加工用粘着片的粘着剂层固化。

[0205] 之后,将上述镜面与工件加工用粘着片分离,通过肉眼对该镜面中刻字部分上的残胶(粘着剂的附着)进行确认。作为该结果,将无残胶的评价为“◎”,将确认到少许残胶的评价为“○”,将有残胶的评价为“×”。

[0206] 将结果示于表1。

[0207] [试验例5] (崩边的评价)

[0208] 从实施例及比较例中制造的工件加工用粘着片上剥离剥离片,使用胶带贴合机(LINTEC CORPORATION制,产品名称“Adwill RAD2500m/12”),对露出的粘着剂层贴附6英寸

硅晶圆及切割用环状框架。接着,配合环状框架的外径裁断工件加工用粘着片后,使用切割装置(DISCO CORPORATION制:DFD-651),在以下的切割条件下进行自硅晶圆侧切断的切割,获得8mm见方的芯片。

[0209] <切割条件>

[0210] • 晶圆的厚度:350 $\mu$ m

[0211] • 切割装置:DISCO CORPORATION制,产品名称“DFD-651”

[0212] • 刀具:DISCO CORPORATION制,产品名称“NBC-2H205027HECC”

[0213] • 刀具宽度:0.025~0.030mm

[0214] • 刀具进给量:0.640~0.760mm

[0215] • 刀具转速:30000rpm

[0216] • 切削速度:80mm/秒

[0217] • 切入基材的深度:20 $\mu$ m

[0218] • 切削水的量:1.0L/分钟

[0219] • 切削水的温度:20 $^{\circ}$ C

[0220] 对所得到的8mm见方的芯片中位于工件加工用粘着片的中心部及其附近的芯片,观察有无崩边(芯片端部的缺损)。具体而言,使用电子显微镜(KEYENCE CORPORATION制,产品名称“VHZ-100”,倍率:300倍),在制造基材本体时的流向(MD方向)上观察50个芯片边部并在与MD方向垂直的方向(CD方向)上观察50个芯片边部。然后,将具有100 $\mu$ m以上的宽度或深度的缺损判定为崩边,计数具有崩边的芯片数。基于该结果,以以下为基准,评价崩边。将评价结果示于表1。

[0221] ○:发生崩边的芯片数少于5个。

[0222] ×:发生崩边的芯片数为5个以上。

[0223] [表1]

	基材		丙烯酸类聚合物		Tg ( $^{\circ}$ C)	层间强度 (mN/25mm)	残胶 评价	崩边 评价	
	种类	储能 模量 (MPa)	组成	Mw					
[0224]	实施例1	基材 X	1800	BA75/MMA10/HEA15-80%	60万	-39	发生撕裂	◎	○
	实施例2		1800	BA75/ACMO10/HEA15-80%	60万	-37	发生撕裂	◎	○
	实施例3		1800	BA75/DMAA10/HEA15-80%	60万	-38	发生撕裂	◎	○
	实施例4		1800	2EHA73/DMAA12/HEA15-80%	60万	-50	12000	◎	○
	实施例5		1800	2EHA75/VAc10/HEA15-80%	60万	-56	6800	○	○
	实施例6		1800	2EHA80/HEA20-80%	60万	-61	5400	○	○
	比较例1		1800	2EHA40/VAc40/HEA20-80%	60万	-27	450	×	○
	比较例2		1800	2EHA50/MMA30/HEA20-80%	60万	-25	305	×	○
	比较例3	基材 Y	1770	2EHA73/DMAA12/HEA15-80%	60万	-50	270	×	○
	比较例4		1770	2EHA75/VAc10/HEA15-80%	60万	-56	300	×	○
	比较例5		1770	BA75/MMA10/HEA15-80%	60万	-39	250	×	○
	比较例6	聚烯烃膜	140	BA75/MMA10/HEA15-80%	60万	-39	20000	○	×

[0225] 由表1可知,实施例中得到的工件加工用粘着片可良好地抑制与工件分离时的工件上的残胶。并且还能够在切割时抑制崩边。

[0226] 工业实用性

[0227] 本发明的工件加工用粘着片适合使用于对要求不产生残胶的工件、特别是表面具有微小凹部的工件进行加工时。

[0228] 附图标记说明

[0229] 1:工件加工用粘着片;2:基材;21:基材本体;22:涂层;3:粘着剂层;4:剥离片。

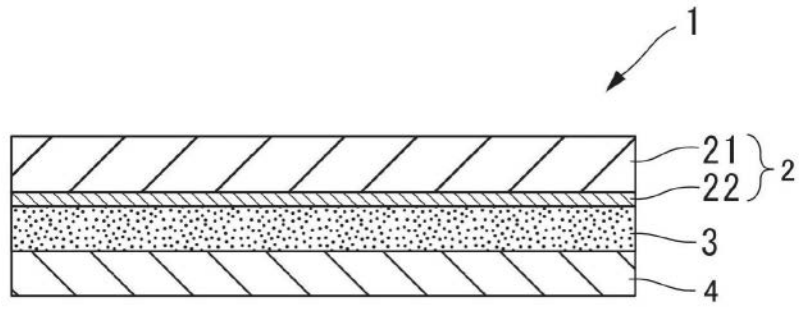


图1