

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J 7/02

C09J 9/00 H01L 21/301

H01L 21/304



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410056456.6

[43] 公开日 2005年2月16日

[11] 公开号 CN 1580168A

[22] 申请日 2004.8.9

[21] 申请号 200410056456.6

[30] 优先权

[32] 2003.8.8 [33] JP [31] 2003-206670

[71] 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 松村健 赤泽光治 木内一之

高桥智一

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

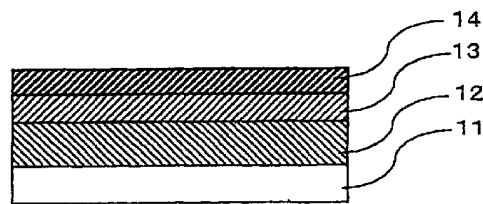
代理人 朱 丹

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

[54] 发明名称 再剥离型粘合片材

[57] 摘要

一种再剥离型粘合片材，是在基材薄膜上设有粘合剂层的再剥离型粘合片材，其特征在于，在基材薄膜与粘合剂层之间至少有一层中间层，中间层在23℃下的储藏弹性模数(G')为 $3.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ ，而且在200℃下的储藏弹性模数(G')为 $1.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。由此，将再剥离型粘合片材粘合在半导体晶圆上的状态下，即使将其置于加热环境中，也可以防止半导体的翘曲。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种再剥离型粘合片材，是在基材薄膜上设有粘合剂层的再剥离型
粘合片材，其特征在于，在基材薄膜与粘合剂层之间至少有一层中间层，
5 中间层在23℃下的储藏弹性模数（ G' ）为 $3.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^8$ Pa，而且
在200℃下的储藏弹性模数（ G' ）为 $1.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^4$ Pa。

2. 按照权利要求1所述的再剥离型粘合片材，其特征在于，中间层中
含有有机粘弹性体。

3. 按照权利要求2所述的再剥离型粘合片材，其特征在于，有机粘弹
10 性体的凝胶比例在40重量%以下。

4. 按照权利要求1所述的再剥离型粘合片材，其特征在于，中间层中
含有热塑性树脂。

5. 按照权利要求4所述的再剥离型粘合片材，其特征在于，热塑性树
脂的熔点在70℃以下。

6. 按照权利要求1~5中任何一项所述的再剥离型粘合片材，其特征
15 在于，基材薄膜是由玻璃化转变温度（ T_g ）在70℃以上、熔点在200℃以
上的材料形成的薄膜。

7. 按照权利要求1~6中任何一项所述的再剥离型粘合片材，其特征
20 在于，基材薄膜是在200℃条件下放置2小时之后的加热收缩率在2%以下的
薄膜。

8. 一种半导体元件的制造方法，在将再剥离型粘合片材贴合在半导体
晶圆上的状态下，对该半导体晶圆实施加工，其特征在于，所述再剥离型
粘合片材是在基材薄膜上设有粘合剂层的再剥离型粘合片材，且在基材薄
膜与粘合剂层之间至少有一层中间层，该中间层在23℃下的储藏弹性模数
25 （ G' ）为 $3.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^8$ Pa，而且在200℃下的储藏弹性模数（ G' ）
为 $1.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^4$ Pa。

9. 一种半导体元件，是在将再剥离型粘合片材贴合在半导体晶圆上的
状态下对该半导体晶圆实施加工而获得的，其特征在于，所述再剥离型粘
合片材是在基材薄膜上设有粘合剂层的再剥离型粘合片材，且在基材薄膜

与粘合剂层之间至少有一层中间层，该中间层在 23℃下的储藏弹性模数 (G') 为 $3.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^8$ Pa，而且在 200℃下的储藏弹性模数 (G') 为 $1.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^4$ Pa。

再剥离型粘合片材

5 技术领域

本发明涉及再剥离型粘合片材。本发明还涉及使用再剥离型粘合片材的半导体元件的制造方法、以及用该制造方法得到的半导体元件。本发明的再剥离型粘合片材，可以用作晶片加工用粘合片。例如，在各种半导体制造工序中的磨削半导体晶圆背面的磨削工序中，可作为晶片表面保护用的保护片使用，且在将半导体晶圆切断·分割成元件小并以拾取(pick-up)方式自动回收该元件小片的切片工序中，可作为粘合在晶片背面的固定支持用粘合片等使用。还有，在完成晶片加工后，剥掉这些粘合片。

背景技术

15 在半导体晶圆上一般会实施图案化加工，在实施图案化加工之前（前工序），因需要进行处理，晶片具有一定厚度。另一方面，对晶片实施图案化加工后（后工序），还需要进行对晶片背面实施机械磨削以将晶片加工成预定厚度的薄型化工序、以及通过切断薄型化的晶片以实现芯片化的工序。一般而言，在这种后续工序中，为了在晶片背面的薄型化工序中保护晶片的图案化表面，而且在切断薄型化晶片时为了固定并支持薄型化的晶片，在将粘合片粘贴在半导体晶圆上的状态下实施各种加工。特别是将半导体晶圆加工成薄型以后，对半导体晶圆背面实施蚀刻处理或溅射·蒸镀处理等的情况下、或粘贴芯片焊接膜时，在半导体晶圆上粘贴保护片的状态下在100~200℃左右进行加热。

25 近年来，半导体晶圆的大型化、IC卡用途等中的晶片的薄型化得到了迅速发展。但是，经大型化和薄型化的半导体晶圆在薄型化工序、加热环境下，会因热而产生很大的翘曲，容易破损。因此，会导致如下问题，如不能存储在输送箱中，在输送过程中或粘合片的剥离中出现产生裂纹，图案面上会产生损坏等问题（参见特开平6-322338号公报、特开2000-355678

号公报)。

发明内容

本发明目的在于提供一种再剥离型粘合片材，是在基材薄膜上设有粘
5 合剂层的再剥离型粘合片材，在将其粘贴在半导体晶圆上的状态下，即使
处于加热环境中也能防止半导体晶圆的翘曲。本发明目的还在于提供采用
上述再剥离型粘合片材的半导体元件的制造方法、和用该方法得到的半导体
元件。

本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究，结果发现采用以下所
10 示的再剥离型粘合片材能够达成上述目的，因而完成了本发明。

也就是说，本发明涉及一种再剥离型粘合片材，是在基材薄膜上设有
粘合剂层的再剥离型粘合片材，其特征在于，在基材薄膜与粘合剂层之间
至少有一层中间层，且中间层在23℃下的储藏弹性模数(G')为 $3.0 \times$
15 $10^4 \sim 1.0 \times 10^8$ Pa，而且在200℃下的储藏弹性模数(G')为 $1.0 \times 10^3 \sim 8.0$
 $\times 10^4$ Pa。

上述本发明的再剥离型粘合片材是，在将因热产生晶片翘曲的主要原
因归结为粘合片材本身所具有的很大的热收缩作用的基础上，在基材薄膜
与粘合剂层之间设置所述具有所定储藏弹性模数(G')的中间层而构成
的。利用该中间层能够缓和基材薄膜的热收缩应力，即使处于加热环境中，
20 也能大幅度降低晶片的翘曲。其结果能够解决晶片的裂纹等问题，能够顺
利地继续实施晶片的加工工序。

中间层的储藏弹性模数(G')，在23℃下为 $3.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^8$ Pa。
23℃下的储藏弹性模数(G')如果处于上述范围内，则当将再剥离型粘
合片粘合在半导体晶圆上时，不会出现因中间层的边缘鼓出而对晶片产生
25 污染或对粘合辊等装置产生污染的问题，能够确保良好的粘合作业性。中
间层在23℃下的储藏弹性模数(G')，优选处于 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^7$ Pa
范围内，更优选处于 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^6$ Pa 范围内。

而且中间层的储藏弹性模数(G')，在200℃温度范围内为 $1.0 \times$
 $10^3 \sim 8.0 \times 10^4$ Pa。在200℃温度范围内的储藏弹性模数(G')如果处于上

述范围内，则能够充分缓和基材薄膜的热收缩应力，可以大幅度降低半导体晶圆的翘曲。中间层在200℃在温度范围内的储藏弹性模数（G'），优选处于 $1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ Pa范围内，更优选处于 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4$ Pa范围内。

- 5 上述再剥离型粘合片材中的中间层可由有机粘弹性体形成。所述有机粘弹性体的凝胶比例，从形成具有上述储藏弹性模数（G'）的中间层的角度考虑，优选处于40重量%以下。有机粘弹性体的凝胶比例，优选为10~40重量%，更优选为20~30重量%。

10 上述再剥离型粘合片材中的中间层可由热塑性树脂形成。所述热塑性树脂的熔点（差示热分析），从形成具有上述储藏弹性模数（G'）的中间层的角度考虑，优选处于70℃以下。热塑性树脂的熔点优选为40~70℃，更优选40~60℃。

 上述再剥离型粘合片材中，基材薄膜优选为由玻璃化转变温度（T_g）处于70℃以上、熔点（差示热分析）处于200℃以上的材料形成的薄膜。

- 15 本发明的再剥离型粘合片材中，所述中间层在加热环境下可缓和基材薄膜的热收缩，因此对基材薄膜没有特别限制，可以容许有一些热变形。但是基材薄膜的变形一旦显著损害平滑性，晶片就会产生显著翘曲，进而晶片上也会产生裂纹。作为不会出现这种问题的基材薄膜，例如可以使用采用玻璃化转变温度处于70℃以上、熔点处于200℃以上的材料的膜。玻璃化转变温度优选为70~180℃，更优选100~180℃。另外熔点优选为200~300℃，更优选220~280℃。

 此外，所述再剥离型粘合片材中，基材薄膜优选为在200℃条件下放置2小时后的加热收缩率在2%以下的薄膜。

- 25 本发明的再剥离型粘合片材中，通过作为基材薄膜而使用热收缩率处于2%以下的膜，即使在苛刻的加热条件下，也能使基材薄膜的尺寸变化非常小。其结果，在将该粘合片材粘合在半导体晶圆上的状态下，即使使之置于100~200℃热处理环境，也能防止半导体晶圆的翘曲。基材薄膜的膜热收缩率优选为无论是MD方向还是TD方向的加热收缩率均处于2%以下。另外，这种加热收缩率越小越好，优选均处于1.5%以下，更优选

处于 1.0%以下。

本发明还涉及一种半导体元件的制造方法，其特征在于将所述再剥离型粘合片材贴合在半导体晶圆上的状态下，对所述半导体晶圆实施加工。本发明也涉及用上述的制造方法制造的半导体元件。

- 5 本发明的其他目的、特征和优点，从以下的记载中将会得到充分理解。而且通过参照附图进行说明，也应能够了解本发明的优点。

附图说明

图1是切片用粘合片的截面图。

10

具体实施方式

以下参照图1对本发明的再剥离型粘合片材作详细说明。

- 15 如图1所示，本发明的再剥离型粘合片材中，在基材薄膜11上通过介入中间层12设有粘合剂层13。中间层12至少设置一层。图1中，设有一层中间层12。另外，必要时还可以在粘合剂层13上具有隔离层14。图1中，在基材薄膜的一侧面上具有粘合剂层，但是也可以在基材薄膜11的两面上形成粘合剂层。再剥离型粘合片材也可以将片材卷成带状。

- 20 作为基材薄膜的材料，可以使用各种材料，没有特别限制。例如可以举出低密度聚乙烯、直链状聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、无规共聚聚丙烯、嵌段共聚聚丙烯、均聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯等聚烯烃，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、离子键聚合物树脂、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯(无规、交替)共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、聚氨酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯，聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚酰亚胺、
25 聚醚酰亚胺、聚酰胺、全芳香族聚酰胺、聚苯硫醚、芳族聚酰胺(纸)、玻璃、玻璃纤维布、氟树脂、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、纤维素类树脂、硅酮树脂、金属(箔)、纸张等。

作为基材薄膜的材料，如上所述，可以适当使用玻璃化转变温度(T_g)处于70℃以上、熔点处于200℃以上的材料，还有加热收缩率处于2%以下

的材料。作为这样的基材薄膜用材料，可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯，聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺、全芳香族聚酰胺、聚苯硫醚、芳族聚酰胺（纸）、玻璃、玻璃纤维布、氟树脂、硅酮树脂、金属（箔）、纸张等。

5 另外，作为基材薄膜的材料可以举出上述树脂的交联体等聚合物。还有，基材薄膜既可以在未拉伸膜的状态下使用，也可以根据需要实施单向或双向拉伸处理后使用。必要时还可以对基材薄膜的表面实施消光处理、电晕放电处理、底漆处理、交联处理（化学交联（硅烷））等通常的物理或化学处理。

10 上述的各种基材薄膜可以适当选择使用同种或异种材料，必要时也可以多种混合使用。基材薄膜既可以是单层，也可以是2种以上的复层。其中当粘合剂层为放射线固化型的情况下，使用至少能透过一部分X射线、紫外线、电子射线等放射线的材料。

15 基材薄膜的厚度通常为5~1000微米。从切断等的作业性的观点来看，优选7~500微米，更优选10~100微米。

作为形成中间层的材料，可以使用能够满足上述储藏弹性模数、加热时具有缓和应力功能的材料，无特别限制。作为中间层的形成材料，可以举出有机粘弹性体和热塑性树脂。从分子设计的通用性和生产性能来看，优选有机粘弹性体。特别优选橡胶类或丙烯酸类的有机粘弹性体。

20 作为橡胶类有机粘弹性体，例如可以举出聚异丁烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚橡胶、再生橡胶、丁基橡胶、聚异丁烯橡胶、NBR之类的橡胶类聚合物。作为丙烯酸类有机粘弹性体，可以举出以丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯作为主要成分的丙烯酸类聚合物。丙烯酸类聚合物可以举出与粘合剂层中使用的物质相同的例子。

25 如上所述，作为有机粘弹性体其凝胶比例优选处于40重量%以下。另外，有机粘弹性体的重均分子量为1~75万、优选为5~50万时，能够体现作为中间层的优良性能。重均分子量可以用GPC法测定。

作为中间层的形成材料，除能够单独使用这些有机粘弹性体以外，还可以将把这些作为基体聚合物含有的橡胶类粘合剂或丙烯酸类粘合剂作

为有机粘弹性体使用。粘合剂中，后述的粘合剂相同，必要时还可以配入交联剂、增塑剂、填充剂、颜料、增粘剂等适当的添加剂。

此外，作为中间层的形成材料，可以举出SIS、SBS、SEBS、EMA、EEA等热塑性树脂。作为这些热塑性树脂，如上所述，优选熔点处于70℃（差示热分析）以下的树脂。进一步优选MRF在5g/min（JIS K6730）以上的树脂。

中间层的厚度可以根据基材薄膜或粘合剂层的种类适当决定，通常为5~250微米，优选10~150微米。

作为构成粘合剂层的粘合剂，例如可以使用一般使用的压敏性粘合剂，可以使用丙烯酸类粘合剂、橡胶类粘合剂、硅酮类粘合剂等粘合剂。其中在半导体晶圆经热工序的情况下，从耐热性、被附着体的污染性和通用性观点来看，优选使用以丙烯酸类聚合物为基体聚合物的丙烯酸类粘合剂。

作为上述的丙烯酸类粘合剂，例如可以举出作为单体成分使用了（甲基）丙烯酸烷基酯（例如甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯、异丁酯、仲丁酯、叔丁酯、戊酯、异戊酯、己酯、庚酯、辛酯、2-乙基己酯、异辛酯、壬酯、癸酯、异癸酯、十一烷基酯、十二烷基酯、十三烷基酯、十四烷基酯、十六烷基酯、十八烷基酯、二十烷基酯等1~30个碳原子烷基，特别是4~18个碳原子的直链或支链烷基酯等），以及（甲基）丙烯酸环烷基酯（例如环戊酯、环己酯等）中的一种或两种以上的丙烯酸类聚合物。其中，所述（甲基）丙烯酸烷基酯是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯，本发明中凡提到“（甲基）”之处含义均相同。

上述丙烯酸类聚合物中，为了改进凝聚力和耐热性等，必要时还可以含有对应于能与上述的（甲基）丙烯酸烷基酯或环烷基酯共聚的其他单体成分的单元。作为这样的单体成分，例如可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、（甲基）丙烯酸羧基乙酯、（甲基）丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸等含有羧基的单体；马来酸酐、衣康酸酐等酸酐单体；（甲基）丙烯酸2-羟基乙酯、（甲基）丙烯酸2-羟基丙酯、（甲基）丙烯酸4-羟基丁酯、（甲基）丙烯酸6-羟基己酯、（甲基）丙烯酸8-羟基辛酯、（甲

基)丙烯酸10-羟基癸酯、(甲基)丙烯酸12-羟基月桂酯、(4-羟甲基环己基)甲基(甲基)丙烯酸酯等含有羟基的单体;苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰胺丙磺酸、(甲基)丙烯酸磺基丙酯、(甲基)丙烯酰氧基萘磺酸等含有磺酸基的单体;2-羟乙基丙烯酰基磷酸酯等含有磷酸基的单体;丙烯酰胺、丙烯腈等。这些能共聚的单体成分,可以使用一种或者两种以上。这些能共聚单体的用量,优选占全部单体成分的40重量%以下。

此外,为了进行交联,在上述丙烯酸类聚合物中,必要时作为共聚用单体成分还可以含有多官能团单体等。作为这种多官能团单体,例如可以举出己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、尿烷(甲基)丙烯酸酯等。这些多官能团单体也可以使用一种或者两种以上。多官能团单体的用量,从粘合特性等观点来看,优选占全部单体成分的30重量%以下。

上述丙烯酸类聚合物可以通过使一种单体或者两种以上单体的混合物聚合的方法得到。聚合时可以采用溶液聚合、乳液聚合、本体聚合、悬浮聚合等任何方式进行。从防止污染半导体晶圆等观点来看,粘合剂层中低分子量物质含量最好较少。从这一点出发,丙烯酸类聚合物的数均分子量优选处于30万以上,更优选为40万~300万。

此外,为了提高作为基体聚合物的丙烯酸类聚合物等的数均分子量,在上述粘合剂中还可以适当采用外部交联剂。作为外部交联方法的具体方法,可以举出添加聚异氰酸酯化合物、环氧化合物、氮杂环丙烷化合物、蜜胺类交联剂等所谓交联剂使之反应的方法。使用外部交联剂的情况下,其用量可以根据与应当交联的基体聚合物间的物料平衡,进而按照作为粘合剂的用途适当决定。一般来讲,相对于100重量份上述具体聚合物而言,优选配入1~5重量份左右。在粘合剂中除了上述成分以外,必要时也可以使用以往公知的各种增粘剂、增塑剂、颜料、填充剂、防老化剂等添加剂。

另外，作为粘合剂可以使用放射线固化性粘合剂。对于放射线固化性粘合剂没有特别限制，可以使用具有碳-碳双键等放射线固化性官能团而且显示粘合性的物质。作为放射线固化性粘合剂，优选使用经放射线（特别是紫外线）照射后粘合力降低的那些类型。

- 5 作为放射线固化性粘合剂，可以举出例如在一般的粘合剂中配入了放射线固化性单体成分和低聚物成分的添加型放射线固化性粘合剂。而作为一般的粘合剂，可以举出丙烯酸类粘合剂、橡胶类粘合剂等与上述压敏性粘合剂同样的粘合剂。

作为所配入的放射线固化性的单体成分，例如可以举出尿烷低聚物、
10 尿烷（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、1,4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯等。另外，作为放射线固化性低聚物成分，可以举出尿烷类、聚醚类、聚酯类、聚碳酸酯类、聚丁
15 二烯类等各种低聚物，其分子量在100~30000范围内的比较合适。放射线固化性单体成分或低聚物成分的配入量，相对于100重量份构成粘合剂的丙烯酸类聚合物等基体聚合物而言，例如为5~500重量份，优选40~150重量份。

还有，作为放射线固化性的粘合剂，除了上述说明的添加型的放射线
20 固化性粘合剂以外，还可以举出作为基体聚合物使用在聚合物的侧链或主链中或主链末端具有碳-碳双键的聚合物的内在型放射线固化性粘合剂。内在型放射线固化性粘合剂中，不必含有作为低分子成分的低聚物成分或者不必含太多，因此不会发生低聚物成分等在过一段时间后在粘合剂中移动的现象，能够形成稳定层结构的粘合剂层，因而优选。

25 对上述具有碳-碳双键的基体聚合物没有特别限制，可以使用具有碳-碳双键而且具有粘合性的物质。作为这样的基体聚合物，优选以丙烯酸类聚合物为基本骨架的物质。作为丙烯酸类聚合物的基本骨架，可以举出上面列举的丙烯酸类聚合物。

关于将碳-碳双键导入到上述丙烯酸类聚合物中的方法并无特别限

制，可以采用各种方法，但是将碳-碳双键导入于聚合物侧链的方法在分子设计上较容易完成。例如可以举出使丙烯酸类聚合物预先与具有官能团的单体共聚后，在维持碳-碳双键的放射线固化性的情况下，使具有能与该官能团反应的官能团和碳-碳双键的化合物与之缩合或加成的方法。

5 作为这些官能团的组合例，可以举出羧酸基与环氧基、羧酸基与氮杂环丙烷基、羟基与异氰酸酯基等。这些官能团的组合中，从容易跟踪反应的角度来看，优选羟基与异氰酸酯基的组合。另外，只要能够利用这些官能团的组合形成具有上述碳-碳双键的丙烯酸类聚合物，则官能团可以处于丙烯酸类聚合物与上述化合物中的任何一侧，但是在上述优选的组合中，丙烯酸类聚合物具有羟基，所述化合物具有异氰酸酯基的情况是优选适用的。这种情况下，作为具有碳-碳双键的异氰酸酯化合物，例如可以举出甲基丙烯酰基异氰酸酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、间丙烯基- α ， α -二甲基苄基异氰酸酯等。还有，作为丙烯酸类聚合物，可以使用使上述例示的含有羟基的单体或2-羟基乙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、二甘醇单乙烯基醚等醚类化合物等共聚而成的聚合物。

10 上述内在型放射线固化性粘合剂中，可以单独使用上述具有碳-碳双键的基体聚合物（特别是丙烯酸类聚合物），但是也可以在不使特性恶化的范围内配入上述放射线固化性单体成分或低聚物。放射线固化性低聚物成分等，相对于100重量份基体聚合物通常配入30重量份以下，优选0~10重量份范围内。

20 用紫外线等使之固化的情况下，使上述放射线固化性粘合剂含有光聚合引发剂。作为光聚合引发剂，例如可以举出4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮、 α -羟基- α ， α' -二甲基苯乙酮、2-甲基-2-羟基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮等 α -酮醇类化合物；甲氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1等苯乙酮类化合物；苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、茴香偶姻甲基醚等苯偶姻醚类化合物；苄基二甲基缩酮等缩酮类化合物；2-萘磺酰氯等芳香族磺酰氯化合物；1-苯基酮-1,1-丙二酮-2-(邻乙氧基羰基)脞等光活性脞类化合物；二苯甲酮、苯酰苯甲酸、3,3'-二

甲基-4-甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮类化合物；噻吨酮、2-氯代噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮类化合物；樟脑醌；卤代酮；酰基磷基氧化物；酰基磷酸酯等。光聚合引发剂的配入量，相对于100重量份构成粘合剂的丙烯酸类聚合物等基体聚合物，例如为0.1~10重量份，优选0.5~5重量份。

粘合剂层的厚度可以适当决定，但从切断等的作业性方面来看，优选为1~500微米，更优选3~250微米。

粘合剂层的粘合力可以根据使用目的等适当决定，一般而言从对于半导体晶圆的密合维持性和从晶片的剥离性观点来看，粘合力（25℃，180°剥离值，剥离速度300 mm/min）为0.01~15 N/25 mm带宽，优选0.05~10 N/25 mm带宽。在放射线固化性粘合剂的情况下，能量放射线照射后的粘合力优选处于0.5 N/25 mm带宽以下。

还有，采用放射线固化性粘合剂的情况下，也可以根据使用条件和组成、配比等，在将被附着体粘合以前，事先照射放射线，由此在降低了粘合力状态下进行粘合。

本发明的再剥离型粘合片材的制作，例如可以采用在基材薄膜的表面上形成中间层之后，在该中间层的表面上再涂布粘合剂，形成粘合剂层13，必要时在此粘合剂层的表面上粘合隔离层的方式进行。另外，也可以在隔离层上形成粘合剂层、中间层以后，通过将其转印的方式形成粘合剂层和中间层。中间层、粘合剂层可以是一层，也可以层叠两层以上。

再剥离型粘合片材可以根据用途而制成任一种形状。例如在晶片磨削用途中，可以适当使用事先剪切成与晶片相同的形状的切片。

隔离层，是在将再剥离型粘合片材提供给实际使用之前保护粘合剂层用的层。另外，隔离层除了具有防止异物附着在粘合剂层上的作用之外，还可起到片材支持体的作用。作为隔离层的构成材料，可以举出纸、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等合成树脂膜等。为了提高从粘合剂层剥离的性能，必要时也可以对隔离层的表面实施硅酮处理、长链烷基处理、氟处理、硫化钼处理等剥离处理。此外，可以使用由聚四氟乙烯、聚

氯三氟乙烯、聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、一氯三氟乙烯-偏氟乙烯共聚物等含氟聚合物组成的低粘合性基材，由聚乙烯或聚丙烯等非极性聚合物组成的低粘合性基材。隔离层的厚度，通常为10~200微米，优选25~100微米左右。

5 本发明的再剥离型粘合片材，按照常法例如可以作为半导体晶圆的保护片使用。将保护片粘贴在半导体晶圆的图案面上时，将半导体晶圆放置在试验台上并使图案面朝上，在其上使保护片的粘合剂层与图案面重叠，之后利用压接辊等挤压机构边挤压边粘合。另外，也可以在能加压的容器（例如高压釜等）中，像上述那样将半导体晶圆与保护片重叠，通过对容
10 器内加压将其粘合在晶片上。此时，还可以一边用挤压机构挤压一边粘合。还有，也可在真空腔室内与上述同样地粘合。粘合方法并不限于这些方式，在粘合时还可以进行加热。

薄型化加工中可以采用常法。作为薄型加工机，可以举出磨削机（背磨削）、CMP垫等。薄型加工进行到达到所需厚度为止。减薄加工后将保
15 护片剥离，当作为粘合剂层使用的是通过放射线照射可使粘合力下降的放射线固化性粘合剂的情况下，对保护片照射放射线使粘合力降低后将其剥离。对于放射线照射机构并无特别限制，例如可以采用紫外线照射等方式进行。

以下用实施例说明本发明，但是本发明并不受这些实施例的任何限
20 制。

（储藏弹性模数）

是使用レオメトリック公司制造的粘弹性光谱仪（频率1Hz，样品厚度2mm，压接载荷重100克），在各测定温度（23℃、200℃）下测定中间层形成材料后得到的值。

25 （凝胶比例）

是在23℃下，将重量W1（克）的中间层形成材料浸渍在100克乙酸乙酯中168小时之后，进行干燥，之后求出干燥后的重量W2（克），并用公式 $\{(W1-W2)/W1\} \times 100 (\%)$ 求出的值。

（加热收缩率）

是将尺寸为20mm×150mm的薄膜（加热处理前的尺寸）在200℃的炉中放置2小时进行热处理后，在常温（23℃）下放置，利用降至常温的薄膜（热处理后的尺寸）按照下式求出的值。测定时，在MD的测定中定为MD150mm/TD20mm，在TD测定中定为MD20mm/TD150mm，以纵向作为测定方向
5 进行测定。加热收缩率（%）是由公式：

$$\text{加热收缩率（\%）} = \left\{ \frac{\text{（加热处理前的尺寸-加热处理后的尺寸）}}{\text{加热处理前的尺寸}} \right\} \times 100$$

求出的值。

10 实施例1

（中间层的形成）

作为基材薄膜使用厚25微米的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜（商品名：テオネックスTM-Q83，帝人杜邦膜公司制造）。聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的热收缩率为0.90%。玻璃化转变温度为121℃，熔点为269℃。

15 在上述基材薄膜上涂布重均分子量为7万的聚异丁烯（凝胶比例为30重量%）的甲苯溶液（40重量%），经干燥，形成厚80微米的聚异丁烯中间层。

聚异丁烯中间层的储藏弹性模数（G'），23℃下为 $5.5 \times 10^4 \text{Pa}$ ，200℃下为 $1.1 \times 10^3 \text{Pa}$ 。

20 （再剥离型粘合片材的制作）

将85重量份丙烯酸丁酯、15重量份丙烯酸乙酯、5重量份丙烯酸和2重量份丙烯酸2-羟基乙基酯进行共聚，制成重均分子量为80万的丙烯酸类聚合物溶液（30重量%的甲苯溶液）。相对于100重量份丙烯酸类聚合物的固体成分，配入0.5重量份环氧类交联剂（三菱瓦斯化学株式会社制造，テトラッドC）和3重量份异氰酸酯类交联剂（日本聚氨酯株式会社制造，コロネートL），制成丙烯酸粘合剂溶液。将该丙烯酸类粘合剂溶液涂布在
25 聚酯隔离层（商品名：セラピールBNA(S)，东洋メタライジング株式会社制造）上，经干燥，形成了20微米的丙烯酸类粘合剂层。将这种丙烯酸类粘合剂层转印在上述聚异丁烯中间层上，制成了再剥离型粘合片材。

实施例2

(中间层的形成)

将100重量份丙烯酸2-乙基己酯和2.5重量份丙烯酸共聚，制成重均分子量为40万的丙烯酸类聚合物（凝胶比例为30重量%）的溶液（40重量%的
5 甲苯溶液）。相对于100重量份上述丙烯酸类聚合物溶液的固体成分，配入0.03重量份环氧类交联剂（三菱瓦斯化学株式会社制造，テトラッドC），制成了丙烯酸类粘合剂溶液。除了使用该丙烯酸类粘合剂溶液形成中间层以外，与实施例1同样地形成了丙烯酸类中间层。

丙烯酸类中间层的储藏弹性模数（ G' ），23℃下为 3.4×10^6 Pa，200
10 ℃下为 8.3×10^3 Pa。

(再剥离型粘合片材的制作)

与实施例1同样，将丙烯酸类粘合剂层转印在上述丙烯酸类中间层上，制成了再剥离型粘合片材。

实施例3

15 (中间层的形成)

作为基材薄膜使用了厚25微米的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜（商品名：S-105，东丽株式会社制造），聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的热收缩率为2.0%。玻璃化转变温度为120℃，熔点为258℃。

将由实施例2制备的丙烯酸类粘合剂溶液涂布在上述基材薄膜上，经
20 干燥制成厚80微米的丙烯酸类中间层。

(再剥离型粘合片材的制作)

与实施例1同样，将丙烯酸类粘合剂层转印在上述丙烯酸类中间层上，制成了再剥离型粘合片材。

实施例4

25 (中间层的形成)

作为基材薄膜使用了厚25微米的聚酰亚胺膜（商品名：アピカル50HP，钟渊化学株式会社制造），聚酰亚胺膜的热收缩率为0.1%。玻璃化转变温度在400℃以上，不具有熔点。

将由实施例2制备的丙烯酸类粘合剂溶液涂布在上述基材薄膜上，经

干燥制成厚80微米的丙烯酸类中间层。

(再剥离型粘合片材的制作)

与实施例1同样，将丙烯酸类粘合剂层转印在上述丙烯酸类中间层上，制成了再剥离型粘合片材。

5 实施例5

(粘合剂的制备)

将75重量份丙烯酸2-乙基己酯、25重量份丙烯酰基吗啉和7重量份丙烯酸2-羟基乙基酯共聚，制成了重均分子量为60万的丙烯酸类聚合物的溶液(35重量%的甲苯溶液)。相对于该丙烯酸类聚合物的丙烯酸2-羟基乙基酯中一个当量羟基，加成0.8当量的甲基丙烯酰氧基乙撑异氰酸酯，制成了紫外线固化性丙烯酸类聚合物。相对于100重量份紫外线固化性丙烯酸类聚合物，配入0.8重量份异氰酸酯类交联剂(日本聚氨酯株式会社制造，コロネートL)和1.5重量份光聚合引发剂(汽巴特殊化学品公司出品，イルガキュア651)，制成了紫外线固化性丙烯酸类粘合剂。

15 (再剥离型粘合片材的制作)

将上述紫外线反应性丙烯酸类粘合剂涂布在聚酯隔离层(商品名：セラピールBNA(S)，东洋メタライジング株式会社制造)上，经干燥，形成了20微米的紫外线固化性粘合剂层。将此紫外线固化性粘合剂层转印在实施例2中制成的丙烯酸类中间层上，制成了再剥离型粘合片材。从隔离层一侧对该紫外线固化性粘合剂层照射紫外线(紫外线照射装置：NEL UM-110，日东精机株式会社制造，紫外线照射累积光量：500 mJ/cm²)后，提供于使用。

比较例1

除了在实施例1中未形成聚异丁烯中间层以外，采用与实施例1同样方法制成了再剥离型粘合片材。

比较例2

除了在实施例2中未形成丙烯酸类中间层以外，采用与实施例2同样方法制成了再剥离型粘合片材。

比较例3

除了实施例3中未形成丙烯酸类中间层以外，采用与实施例3同样方法制成了再剥离型粘合片材。

比较例4

除了实施例4中未形成丙烯酸类中间层以外，采用与实施例4同样方法制成了再剥离型粘合片材。

比较例5

除了实施例5中未形成丙烯酸类中间层以外，采用与实施例5同样方法制成了再剥离型粘合片材。

比较例6

10 (中间层的形成)

将30重量份丙烯酸2-乙基己酯、70重量份丙烯酸甲酯和10重量份丙烯酸共聚，制成重均分子量为120万的丙烯酸类聚合物的溶液（30重量%的乙酸乙酯溶液）。相对于100重量份上述丙烯酸类聚合物溶液的固体成分，配入2.0重量份环氧类交联剂（三菱瓦斯化学株式会社制造，テトラッドC），制成了丙烯酸类粘合剂溶液。用上述丙烯酸类粘合剂溶液在实施例1中使用的基材薄膜上进行涂布，经干燥，形成了厚50微米的中间层。

丙烯酸类中间层的储藏弹性模数（ G' ），23℃下为 5.8×10^6 Pa，200℃下为 1.2×10^5 Pa。

(再剥离型粘合片材的制作)

20 与实施例1同样，将丙烯酸类粘合剂层转印在上述丙烯酸类中间层上，制成了再剥离型粘合片材。

(评价方法)

25 将由实施例和比较例得到的再剥离型粘合片材与8英寸硅晶片（厚度为750微米）粘合（粘合装置：DR-8500II，日东精机株式会社制造），用磨削装置（DFG-840，ディスコ株式会社制造）磨削至晶片厚度达到100微米。以晶片在下侧、片材在上侧的状态将其置于水平板上，并以晶片的中心部分为原点，用数字显微镜（产品名称：VH-6300，キーエンス株式会社制造）测定晶片最外周部分的拱起量，以其作为磨削后的翘曲量（mm）。然后在粘合了再剥离型粘合片材的状态下，将磨削晶片在180℃的电热板

上加热2分钟，之后放置冷却。与上述同样地测定放置冷却后的晶片外周部的拱起量，以此作为加热后的翘曲量（mm）。结果示于表1之中。

表1

	磨削后的翘曲量(mm)	加热后的翘曲量(mm)
实施例1	0.8	6.3
实施例2	0.9	2.3
实施例3	1.2	7.4
实施例4	1.0	1.8
实施例5	1.0	2.0
比较例1	6.3	24.5
比较例2	5.8	20.6
比较例3	6.0	晶片有裂纹
比较例4	5.4	15.4
比较例5	6.8	22.7
比较例6	4.5	19.3

- 5 以能够装入通常的晶片输送箱中的翘曲量10毫米为基准，小于10毫米的定为良好，将10毫米以上的定为不良。磨削后的翘曲量，在实施例和比较例中都得到了良好的结果。但是与实施例相比，比较例中磨削后的翘曲量大。另外，实施例中加热后的翘曲量均为良好，与此相比，比较例中加热后的翘曲量均超过15毫米，因而属于不良，加热后有的晶片上也产生了
- 10 裂纹。

在发明的说明书中说明的具体实施方式或实施例，只是用于说明本发明的技术内容的，不应当仅限于这些具体实例而将其作出狭义的解释，在本发明思想和下面记载的技术方案范围内，可以在作出各种变更后实施。

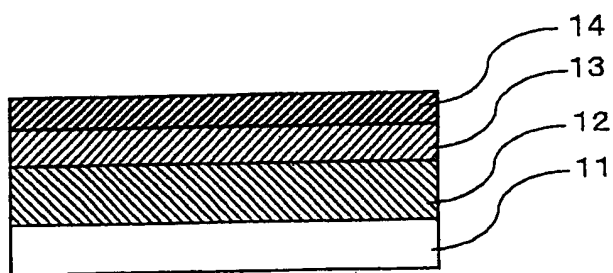


图 1