

博士論文

半導体加工用テープの粘着力制御に  
関する研究

**Study on controlling the adhesion level of the tapes  
for semiconductor fabrication**

**2014年5月**

リンテック株式会社 江部和義



<b>第1章 緒言</b>	
1.1 粘着とは	・・・ 1
1.2 粘着テープの技術的変遷	・・・ 2
1.3 半導体加工用粘接着テープ	・・・ 4
1.4 粘着力の理論	・・・ 5
1.5 本論文の目的と構成	・・・ 5
<b>第2章 液状不飽和ポリエステル樹脂の電子線硬化による粘着剤化</b>	
2.1 はじめに	・・・ 13
2.2 粘着性を発現する不飽和ポリエステル樹脂	・・・ 15
2.3 粘着剤化のメカニズム	・・・ 19
2.4 結論	・・・ 20
<b>第3章 半導体加工用粘着テープの開発</b>	
3.1 はじめに	・・・ 35
3.2 紫外線硬化型モノマーの探索	・・・ 36
3.3 多官能紫外線硬化型モノマーの剥離挙動	・・・ 39
3.4 アクリル酸エステル共重合体へのアクリロイル基の導入とその物性	・・・ 43
3.5 半導体加工用粘着テープとシリコンチップ表面との解結合力	・・・ 45
3.6 半導体加工用粘着テープの実用化	・・・ 48
3.7 結論	・・・ 49
<b>第4章 半導体集積回路の高密度実装用粘接着テープの開発</b>	
4.1 はじめに	・・・ 91
4.2 紫外線/熱併用型粘接着剤の検討	・・・ 93
4.3 紫外線/熱併用型粘接着剤中における紫外線硬化型モノマーの効果	・・・ 98
4.4 多官能アクリレート of 紫外線硬化反応が銅箔との接着性に及ぼす影響	・・・ 100
4.5 高密度実装用粘接着テープの実用化	・・・ 103
4.6 結論	・・・ 104
<b>5章 総括</b>	・・・ 143

付録	• • • 147
略号表	• • • 154
関連論文	• • • 157
参考論文	• • • 158
関連特許	• • • 159
謝辞	• • • 165

# 第1章 緒言

## 1.1 粘着とは

接着剤は、有機溶剤が揮発し接着する「溶剤揮発型」、シアノアクリレートのような空気中の水分と反応（瞬間接着）する「湿気硬化型」、加熱により硬化する「加熱硬化型」、光（紫外線）照射により硬化する「光硬化型」、空気を遮断することにより反応する「嫌気硬化型」、加熱（融点、軟化点を利用）により接着する「熱溶融型」、水分を利用して接着させる「再湿型」、圧により接着する「感圧型」等に分類され、「感圧型」が一般的に“粘着剤”と呼ばれている<sup>1)</sup>。

粘着剤は、粘着付与剤（タッキファイヤー）を含むスチレン-イソプレン共重合体（SIS）や天然ゴム（NR）が主原料となる「ゴム系粘着剤」、アクリル酸エステルモノマーを複数選択し共重合し、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の調整や官能基（架橋点）の導入を図る「アクリル系粘着剤」、耐寒性、耐熱性に優れ使用温度領域が広い「シリコーン系粘着剤」、凝集性や再剥離性に優れる「ウレタン系粘着剤」等がある。また、組成物を溶解している溶媒の種類によって「溶剤型」、「エマルジョン型」、「無溶剤型（ホットメルト型）」と区分する場合もある。また、粘着力を発現させる目的で主成分に添加される粘着付与剤を以下に示す。ロジン・水添ロジン・ロジンエステルなどのロジン系、テルペン樹脂・芳香族変性テルペン樹脂・水素添加テルペン樹脂・テルペンフェノール樹脂などのテルペン樹脂系、脂肪族系石油樹脂・芳香族系石油樹脂・脂環族系石油樹脂などの重合樹脂系、クマロン-インデン樹脂・スチレン樹脂・フェノール樹脂・キシレン樹脂などの縮合樹脂系である。ゴム系のみならずアクリル系粘着剤が登場した頃は、主に包装資材用途や表示用ラベルへの応用展開であり、できるだけ強固に接着させることを目的として汎用された。

これら感圧接着剤（粘着剤：Pressure-Sensitive Adhesive, PSA と略す）は接着剤に含まれるが、粘着と接着の定義を比較すると、JIS規格(JIS Z 0109)では、接着は「同種または異種の固体の面と面とをはり合わせて一体化した状態。接着方法としては一般に接着剤が使用され、接着剤には溶剤系、水分散系、ホットメルト系・反応系などがある。」粘着は「接着の一種で、特徴として、水、溶剤、熱などを使用せず、常温で短時間、わずかな圧力を加えるだけで接着することができる。」と記載されている。

具体的に接着剤と粘着剤について、使用時における接着強度および状態変化<sup>2)</sup>を Fig. 1-1 に示す。接着剤は一般に液状であり、反応（硬化）して固体となり接着強度を発現させる。粘着剤は液体と固体の中間的性質を有する粘弾性体であり、被着体に貼り合せた直後から目的とする接着強度を示す。そして剥し去りたい時に剥がれる機能を発現することが接着

剤と異なる大きな特徴である。すなわち粘着剤は接着剤の分類に属するが、機能や使用方法等は大きく異なる。

粘着剤の代表例である溶剤型アクリル酸エステル共重合体は、主成分であるアクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステルモノマーやカルボキシル基（官能基としても活用する）を有するアクリル酸などをラジカル重合開始剤及びトルエンなどの有機溶剤と一緒に重合容器に投入し8時間ほど加熱攪拌することで得られる。分子量や分子量分布はモノマーや重合開始剤の添加方法または加熱時間などで調整される。すなわち分子量や分子量分布の調節により、溶剤を揮散させたドライフィルム状粘着剤の物性を変化させ得る。高分子量化してポリマー同士の分子の絡み合い効果（物理的架橋）を発現させることにより耐熱性を改善するなどの例がある。しかし、さらに高度な耐熱性や耐水性または耐薬品性などの実用性を同時に満たす場合は、適切な架橋系を選択して材料設計することが多い。

化学架橋系の具体例を示す。アクリル酸エチルやアクリル酸ブチルのようなガラス転移温度が-30℃近傍のモノマーにカルボキシル基あるいは水酸基含有官能性モノマー、例えばアクリル酸やアクリル酸-2-ヒドロキシエチルを数モル%共重合する。その共重合体を主成分として、架橋剤であるポリイソシアネート系、エポキシ系、金属キレート系化合物を適量添加して加熱硬化する。

それぞれの架橋系において特徴がある<sup>3)</sup>。例えば、汎用タイプであるポリイソシアネート系は広範な粘着性能を設計できる反面、水分の影響を受けて反応時間が短く物性のバラつきを生じる。いずれにしても、粘着性の主な性能である濡れ性と粘着力（剥離時の変形仕事）ならびに凝集力（耐クリープ性）をバランス良く設計するためには、アクリル酸エステル共重合体の分子構造に適した種類の架橋剤を適量組み合わせ、希釈溶媒を揮散させる際の温度や時間（硬化反応）を制御することが必要である。工業用途で電気特性や光学特性、制振性などを付与する場合は然るべき添加剤や無機フィラーをさらに添加する。

## 1.2 粘着テープの技術的変遷

歴史的にはニカワやデンプンを主剤とする接着剤の普及がはるかに先だが、そのカテゴリーから“剥がれる”要素を備えた粘着テープは、1870年の Adhesive Plaster (天然ゴム系絆創膏)が始まりとされる<sup>3)</sup>。主に SIS、NR、ブチルラバー (BR)等を原料とし、弾性率を下げ被着体への濡れ性を向上させる目的で数種類の粘着付与剤を添加して設計された。実用化された代表例は、絶縁用ブラックテープや自動車塗装時のマスキングテープである。1960年代にナイロン、ビニロン、ポリエステルなど各種合成高分子が開発され、中でもアクリル酸エステル共重合体のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を-30℃付近に設計できるようになって

以来、工業用粘着剤の用途開発が始まった。当時はブラックテープを模した絶縁用ビニル粘着テープや粘着力を高めたマスキングテープなどが注目を集めたが、まだ製品完成度は低かった。アクリル酸エステル共重合体の製造技術や、粘着付与剤のブレンド技術が未熟だったことで、とりわけ夏場に粘着剤がテープ端部からはみ出すなどの不具合が発生した。

1970年代にアクリル酸エステル共重合体の改良や新規共重合体が開発され始めて、印刷包装資材関連の粘着テープや製品表示用粘着ラベルへの応用が本格化した。しかし、業界ではやはり“接着“させる機能を追究していて“剥す”機能は論じられていなかった。その後1980年代に入り、粘着テープはその利便性（例：貼ったら直ぐに機能する）から自動車や建築業界に留まらず電子・半導体、食品、医療分野などにも次々と水平展開が検討され始めた。これら新分野では、粘着剤の被着体汚染（糊の転着）や粘着性のバラつきなどの不具合が発生していたが、その都度改良され高度な品質要求に応えつつ粘着製品は着実に普及している。

余談ながら歴史上の実話として、外科用布製絆創膏が自動車の塗装工程でマスキングテープとして使われ始めて以来、不具合の改良を重ねて塗装専用の優れたマスキングテープになった如く、偶発的な転用事例もある。他にも事実関係は不明だが、半導体製造ラインのダイシング工程でマスキングテープらしき粘着テープが一部転用されていた。当時はこれをダイシングテープと称していた。後述するがダイシングとは集積回路が形成されたシリコンウエハから個々の IC を分離分割することを云う。当時は一枚のシリコンウエハをワックスで架台に固定して、IC チップ毎にスクライブラインを入れてから、そのワックスを熔融除去・洗浄しブレーキングすることで個々の IC チップに分割する工法が主流だった。

1980年代前半には、半導体は高集積化（LSI、ULSI）が進み、また DRAM のような大量生産型半導体が主流品目となり、シリコンウエハの大口径化と共に生産工程の合理化による自動化が進んだ。その際に急浮上した課題が、全自動ピックアップ装置でダイシングテープから個片化したチップを高速剥離できないことだった。すなわち、ダイシング時はチップを位置ズレなく強固に保持し、作業終了後には粘着表面から高速で剥離可能となるような、二律背反を両立させる画期的な高機能テープが望まれた。この要求に応えるべく開発したテープが本論文第3章で詳述する紫外線硬化型ダイシングテープである。

2000年代に入るとダイボンディング工程の技術革新も進んだ。半導体パッケージに封入する集積回路をモジュール化して、限られた容積のパッケージに沢山の集積回路を封入する目的で、チップを立体的に多段積層する高密度実装が盛んとなった。初期の頃は IC チップと回路基板との接合や、IC チップ2枚を重ねた接合であり、従来からのペースト状熱

硬化性エポキシオリゴマーが接着剤として使用されていた。しかし、この種の接着剤は常温で流動性があり、前述のように IC チップの更なる多段化が進むにつれこのペースト塗布方式に問題が生じ始めた<sup>1)</sup>。すなわちチップ積層時にペーストのはみ出しや未塗布部の発生、更に多段化する際のチップの傾斜で導通用微細金線による精確な接合ができないなどの不具合である。特にチップ5枚以上の多段積層を自動化することは不可能であり、新たな材料とプロセスの開発が急務となった。この課題を解決するために開発した材料が本論文第4章で詳述する半導体集積回路の高密度実装用粘接着テープである。

このように、粘着テープは、簡単に接着できて役割を終えると剥せることが注目され様々な分野で利用が図られてきた。そして高付加価値な用途に転用されながら耐候性などの品質改良が進み、現在では製品の一部を構成する“部材”として役割を果たすことも多い。

### 1.3 半導体加工用粘接着テープ

このような粘着剤の発展の中で、我々は新規な半導体加工用粘接着テープの開発に取り組んだ。その詳細は本論文第2章以降で述べるが、ここではその理解を助けるために、1980年当時の工程を説明する。

半導体である集積回路 (IC) が製造される工数は、CPU やメモリーなどの製品によっても異なるが概ね 300 前後に及ぶと云われる。ここでは DRAM を想定した製造工程を前工程と後工程に分けて概説する<sup>4)</sup>。

#### 1) 前工程

高純度シリコンの単結晶 (インゴット) を作成し、そのインゴットから厚さが 0.5 mm 内外の円盤状ウエハを1枚ずつ切出す。その粗ウエハを研磨・洗浄後、表面に酸化膜を形成させて、フォトレジスト (感光性樹脂) を全面塗布した後に別途設計した回路パターンをウエハ表面に焼付ける。次にフォトマスクで所望の回路をウエハ上に作成し、回路保護用絶縁膜で表面を覆い集積回路形成済みシリコンウエハが完成する。

#### 2) 後工程 (Fig. 1-2)

集積回路形成済みシリコンウエハは、ウエハ裏面に付着した酸化物や不純物を除去してかつ所定厚みに仕上げる二つの目的で裏面研削される。次がダイシング工程である。裏面研削されたウエハ裏面にダイシングテープを貼付し、精密ダイシングソーの高速ダイシングブレードが回転しながら個々の IC チップを切断分割する。ダイシング時は摩擦熱を除去するために大量のジェット水流が噴霧される。次に切断分割された IC チップは一個ずつリードフレームの電極部にペースト状熱硬化性エポキシ接着剤で加熱接合される。これがダイボンディング工程である。次に封止工程を経て電子デバイスとなる。



## 1.4 粘着の理論

本論文における研究は、端的に言えば“接着”と“剥離”とを一枚の粘着テープで意のままに制御できる材料と技術の開発である。このような材料・技術を実現するためには、粘着の理論を理解することが不可欠である。

粘着力の発現には被着体に貼付した際、粘着剤が初期段階で被着体表面を濡らすことが絶対的な条件となる。その濡れ現象の後、投錨力と表される物理的相互作用と分子レベルでの相互拡散や高分子鎖の絡み合い、水素結合、ファンデルワールス力、酸・塩基相互作用等々の化学的相互作用が複合して粘着力が発現する<sup>5)</sup>。

粘着力は剥離速度、剥離角度、剥離温度、粘着剤厚み、基材の弾性率などの因子について古くから研究がなされている。先駆的解析は Rivlin<sup>6)</sup>、Deryagin、Krotova<sup>7)</sup>により報告され、弾性力学を用いて Bikerman<sup>8)</sup>、Gardon<sup>9)</sup>、Kaelble<sup>10)</sup>らにより定式化されている。さらに Crocombe、Adams<sup>11)</sup>によって有限要素法を用いた解析が報告されている。

上述のように粘着力を導く関係式 (Table 1-1) がいくつか考案され、吸着説、静電気説、拡散説等が報告されているが、これらの多くは接着剤 (粘着剤) を弾性体として計算し速度項が十分に反映されていない。古典的な Rivlin の式<sup>6)</sup>、接着仕事  $W_a = P(1 - \cos\theta)$  で理論計算すると  $10^2 \sim 10^3 \text{ erg/cm}^2$  となるものが、実測では  $10^5 \sim 10^6 \text{ erg/cm}^2$  と大きな値を示すことなどは周知である。実際に粘着テープを被着体から剥離する際に速度依存性が認められるように、他にも被着体 (金属、プラスチック、紙、セラミック等々) の種類や使用環境、そして用途に準じた剥離条件等々が複雑に関係する。それら全ての要因を網羅するような粘着力 (剥離力) の定式は存在しないし、また粘着が接触と破壊に関わる諸過程を包含していることも単独での定式化を難しくしている。

しかし、畑<sup>12)</sup>らは接着剤 (粘着剤) を粘弾性体として剥離荷重と剥離速度の関係式を理論的に誘導し、接着強度について時間 - 温度換算則を明らかにした。さらに福沢らは粘着剤を Maxwell モデルで近似して、粘着力の測定で多用されている 180 度定速剥離の理論式 (Table 1-1, (5) 式) を導いた。実際にゴム系粘着剤を試料として引張り破壊試験機で引張り応力と粘着剤の破壊時間と破壊伸びを測定して検証したところ、界面破壊モードで剥離する領域でならば理論式と良い一致が見られた<sup>13)</sup>。本論文においては、この福沢の 180 度定速剥離の理論式を参考にして、粘着剤バルクの粘弾性因子項と粘着剤/被着体の界面相互作用因子を検討することとした。

## 1.5 本論文の目的と構成

本論文の第一の目的は、特定のトリガーを用いて粘接着剤の架橋構造と粘接着テープ/

被着体界面の相互作用を制御（粘接着力制御）することである。研究で得られる知見と半導体業界のトレンドから、シリコンウエハを完全切断する技術革新の到来を予見し、次の高機能粘着テープを創製することを試みた。すなわち、高速回転ブレードを用いてシリコンウエハから個片化される IC チップを強固に固定する粘着能と、後に IC チップを粘着面から自動でピックアップできる易剥離能（タックフリー化）を兼備した新規ダイシングテープである。従来からの“接着”を意識した粘着剤に、真逆な“剥離”能を発現させるためには、然るべきトリガーで形態変化する組成物を考案することにある。本研究ではトリガーとして放射線（電子線、紫外線）と熱を選定し適宜検討することとした。

一方、2000 年代に入って加速した電子デバイスの薄型化・小型化では、厚みが 100  $\mu\text{m}$  以下のシリコンチップを移送する際のダメージやチップの多段化におけるペースト状熱硬化性エポキシ樹脂の塗布不良のような問題が顕在化した。本研究では、ダイシングテープの機能を果たしたのちに、粘接着剤層がチップと同一サイズで基材から剥離（ピックアップ）できて、そのまま回路基板に載置され加熱硬化で強固に接着するような多機能粘接着剤を提案する。本論文の第二の目的は、紫外線硬化型ダイシングテープの基本組成であるアクリル酸エステル共重合体と紫外線硬化型モノマーに、加熱硬化で架橋する各種エポキシオリゴマーと潜在性硬化剤を添加した組成物について、紫外線ならび熱による二段階硬化による新規粘接着テープの実現可能性を明らかにすることである。

第 2 章では、マレイン酸を主骨格とする代表的な脂肪族系不飽和ポリエステルを合成し、各種反応性モノマーを混合した系について、放射線架橋後<sup>14)</sup>の粘着性能を評価する。更に粘着性発現に及ぼす不飽和ポリエステル樹脂の化学構造の影響を調べる目的で、種々の多塩基酸や多価グリコールを組み合わせた不飽和ポリエステルを合成し、同様な粘着性能を測定して化学構造との関係を考察する。また、非芳香族系不飽和ポリエステルにアクリル酸アミノエステル系モノマーを混合した樹脂を電子線照射すると、触媒法で多用される粘着付与剤を含まずに強粘着型樹脂になることを示す。粘着性の発現には、放射線架橋後の架橋構造が影響していることを明らかにする。

第 3 章では、紫外線硬化型ダイシングテープを設計するにあたり、粘着性を発現するアクリル酸エステル共重合体の分子運動性を紫外線硬化型モノマーの架橋反応で低下させることを念頭に、各種紫外線硬化型モノマーをブレンドした粘着剤の特性を検討する。また、ダイシング性能をフルオートダイサーでフルカットして確認し、コレットで IC チップをピックアップする実験を通して、目的とする実用領域を明らかにする。

アクリル酸エステル共重合体に官能基数の異なる紫外線硬化型モノマーをブレンドして、紫外線硬化前後の粘弾性や体積収縮を測定することにより、粘着力の低下メカニズム

を考察する。

また、高集積回路（VLSI）は回路が微細化するに連れ、アルミニウムパッド部の面積も狭小化し、わずかな粘着残渣物も金線の接続不良につながる危険性がある。紫外線硬化型ダイシングテープの粘着残渣を更に減少させるために、アクリル酸エステル共重合体に特定の紫外線硬化型モノマーを化学的に結合させ、紫外線硬化後は組成物全体が三次元網状化するような反応性高分子を合成してその効果を検証する。

さらに、紫外線硬化型ダイシングテープから一個の IC チップをピックアップする際の解結合力を検討する。粘着剤および基材の弾性率とピックアップ力との関係を求めて、プローブタック法による要因解析と二元配置分散分析法を用いて考察する。

第 4 章では、ダイシングテープの性能を有し、かつ現行のペースト状熱硬化性接着剤の欠点を解決し、さらに半導体製造プロセスを簡略化できる粘接着剤を設計する。ダイシング後、紫外線照射により粘接着剤が IC チップに全面密着し、ピックアップ時はその粘接着剤が所定の基材から容易に剥離できるようそれぞれの界面相互作用を制御する。そして、その粘接着剤は、回路基板に載置されて熱硬化した後に現行ペースト状接着剤と同等以上の強度で IC チップと回路基板を接合するようにする。アクリル酸エステル共重合体と紫外線硬化型モノマーおよびエポキシオリゴマーからなる粘接着剤と回路基板に見立てた銅箔との接着性を解析するために、紫外線硬化型モノマーの添加量、紫外線照射条件、粘接着剤の表面観察を行う。そして、加熱硬化後の銅箔との接合信頼性や IC チップ同士の多段積層化について考察する。

第 5 章では、本論文の総括をするとともに今後の検討課題について述べる。

## 参考文献

- 1)リアライズ理工センター “粘着の3A” 平成18年  
日本粘着工業会 “粘着ハンドブック(第4版)” 日刊工業新聞, (2007).
- 2)日本接着学会編“接着技術教本” p148, 日刊工業新聞社
- 3)福沢敬司, “粘着剤” 高分子刊行会  
日東電工粘着テープ物語 p20 (粘着テープ物語)
- 4)佐藤 淳一, 図解入門 よくわかる最新半導体プロセスの基本と仕組み, **Visual Guide Book**  
半導体技術年鑑 2011 パッケージング, 実装編, 日経 BP 社  
西澤 潤一, 半導体プロセス技術, 半導体工学シリーズ
- 5)齋藤隆則, 工業材料, **44, 65 (2000)**.
- 6) R. S. Rivlin, *Paint Technology*, **9, 215 (1944)**.
- 7) B.V. Deryagin and N. A. Krotova, *Doklady Akad. Nauk.*, **61, 849 (1948)**.  
G. J. Lake and A. Stevenson, “Adhesion” *Applied Science Publ., London*, **6, 41 (1982)**.
- 8) J. J. Bikerman, *J. Appl. Phys.*, **28, 1484 (1957)**.  
J. J. Bikerman, *Trans. Soc. Rheology*, **2, 9 (1958)**.  
J. J. Bikerman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2, 216 (1959)**.  
J. J. Bikerman : " The Science of Adhesive Joint", 2nd Ed., **244 (1968)**, Academic Press.
- 9) J. L. Gardon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7, 625 (1963)**.
- 10) D. H. Kaelble, *Trans. Soc. Rheology*, **3, 161 (1959)**.  
D. H. Kaelble, *Trans. Soc. Rheology*, **4, 45 (1960)**.  
D. H. Kaelble, *Trans. Soc. Rheology*, **9, 135 (1965)**.  
D. H. Kaelble, *Adhesive Age*, **3, 37 (1960)**.
- 11) A. D. Crocombe, R.D. Adams, *J. Adhesion*, **13, 241 (1982)**.
- 12)畑 敏雄, 高分子化学, **4, 67 (1947)**.  
畑 敏雄, 蒲生真郷, 土井康夫, 高分子化学, **22, 152 (1965)**.  
畑 敏雄, 日本接着協会誌, **8, 66(1972)**.  
畑 敏雄, 材料, **13, 341(1964)**.
- 13)福沢敬司, 日本接着協会誌, **6, 441(1970)**.  
福沢敬司, 日本接着協会誌, **5, 295(1969)**.
- 14)佐々木隆, 接着便覧第17版高分子刊行会編, **109-118(1991)**.

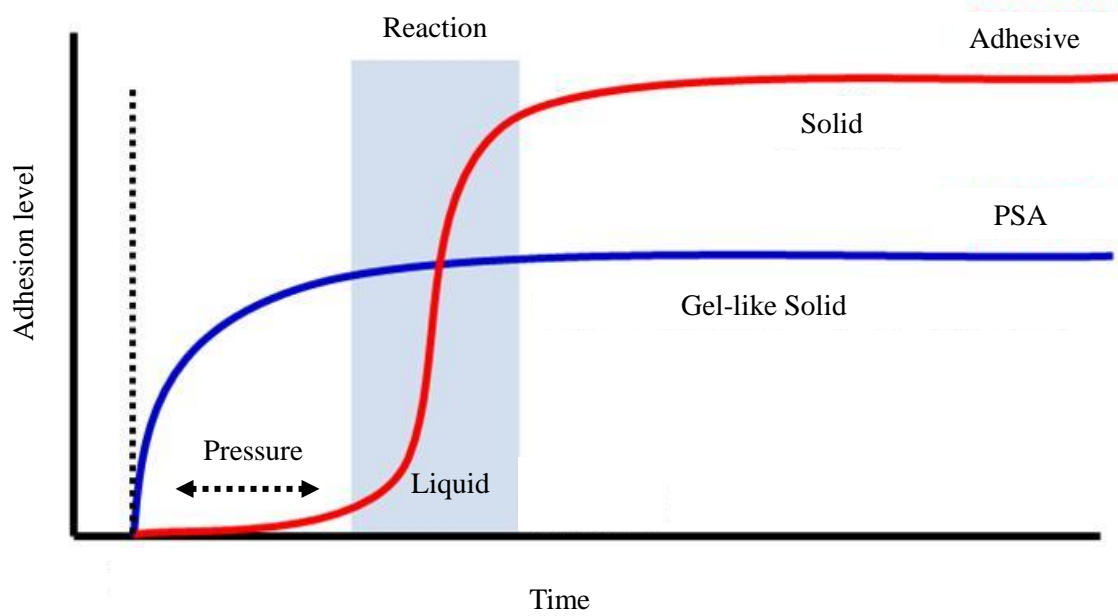
**K. C. Stuben, *Adhesive Age*, 5, 16(1977).**

**R. Dowbenko, R. M. Christensen, C. C. Anderson, R. Maska, *Chemtech*, 9, 539(1974).**

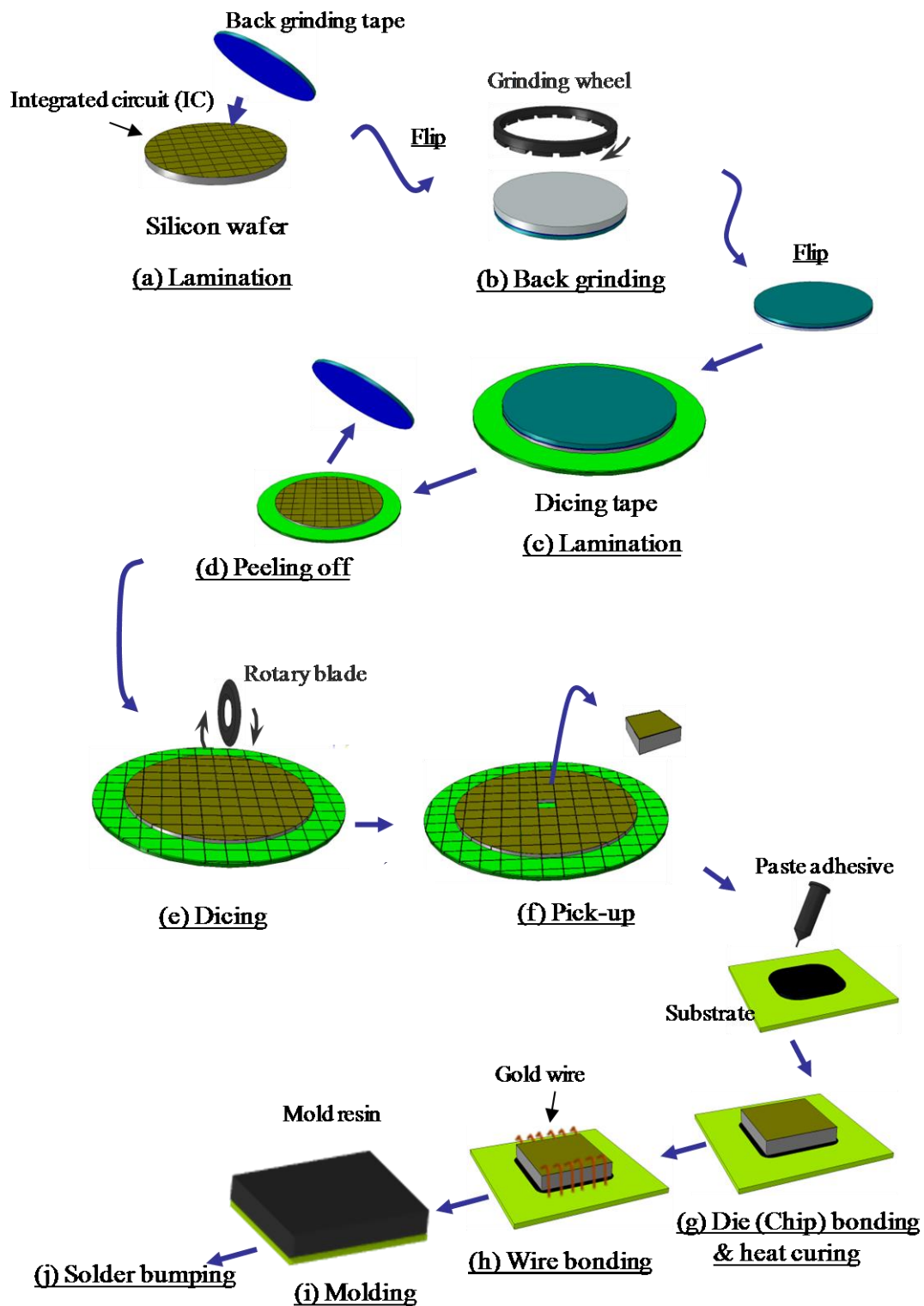
Table 1-1 Theory of peel strength

Equation of the peel strength, P		
(1)	$P=W_a/(1 - \cos\theta)$	Rivlin
(2)	$P=W_a/\{\rho/(\rho+Cz) - \cos\theta\}$	Hata
(3)	$P=C_1P^{1/4}v + C_2P^{1/2}v^2 - W_a$	Hata
(4)	$P(1 - \cos\theta)+P2/2c_sE_n=W_a$	Hata
(5)	$P=btafc^2/4Ea + bWa/2$	Hukuzawa
(6)	$P=\{4rc_sE_s/(1 + c_sE_s/c_mE_m)\}^{1/2}$	Hukuda
(7)	$P=k_1b\sigma_f(E/G)^{1/4}c_s^{3/4}z^{1/4}$	Hukuda
(8)	$P=\{k_2b^2E_sc_s\eta/12t_fz\}^{1/2}$	Bikerman
(9)	$P=z^{1/4}\{\alpha - [\beta(P/z)(1 - \sin\theta)]^{1/2}\}$	Bikerman
(10)	$P=k_3b\sigma_f(E/G)^{1/4}c_s^{3/4}z^{1/4} \quad (\theta=\pi/2)$	Gardon
(11)	$P=bz/(1 - \cos\theta)\{K\rho_f/(2G)^{1/2}+3^{1/2}\lambda\cos\theta/(2\Gamma)^{1/2}\}^2$	Kaelble
(12)	$P=bzK^2\sigma_f^2/2(1 - \cos\theta)G \quad (\theta>\pi/2)$	Kaelble
(13)	$P=bz\sigma_f^2/AG \quad (\theta=\pi)$	Kaelble

$W_a$ , work of adhesion;  $\theta$ , peeling angle;  $\rho$ , radius of curvature at peeling;  $c_s, c_x$ , thickness of substrate ( $c_s=2c_x$ );  $v$ , peeling rate;  $E, E_s$ , elastic modulus of substrate and the composite with pressure-sensitive adhesive;  $E_m$ , elastic modulus of adherend;  $c_m$ , thickness of adherend;  $W_c$ , cohesive work;  $b$ , width of substrate;  $\sigma_f$ , tensile strength of PSA;  $G$ , Elastic modulus of PSA;  $\eta$ , viscosity of PSA;  $\lambda$ , shear stress of SPA;  $\Gamma$ , shear modulus of PSA;  $z$ , coating thickness of PSA ( $= 2z_s$ );  $k_1, k_2, k_3, K$ , constants



**Fig. 1-1 Relation between adhesive force and attaching time**



**Fig. 1-2 Conventional semiconductor fabrication process.  
(example: Ball grid array)**



## 第 2 章 液状不飽和ポリエステル樹脂の電子線硬化による粘着剤化

### 2.1 はじめに

粘着剤の主成分は、アクリル酸エステル共重合体とスチレン・イソプレンブロック共重合体 (SIS) のようなゴムに大別される。前者は機能に応じた構成原料が多種なため広範に利用され、高度な耐久性が求められる場合には常用される。この共重合体は、主成分であるアクリル酸ブチルやアクリル酸をラジカル重合開始剤および有機溶剤（水系は乳化液を含む）と一緒に重合釜に投入し、約 8 時間加熱攪拌することで得られる。次に、得られた共重合体を用いて、次のような工程で粘着テープを製造する。共重合体に架橋剤や粘着付与剤などを添加し、有機溶剤で塗布可能な粘度に調整後、フィルム基材または紙基材に塗布し、長大な乾燥炉内を通して溶剤を揮発させた後に、リリースライナーと貼り合せてロール状に巻き取る。その後、架橋反応を完結させるために室温下で数日間静置する。

このような溶剤型粘着剤の他にも、100℃を超える加熱で組成物を溶融して基材上に塗布するホットメルト法がある。この技法は有機溶剤を含まない無溶剤系であり、環境対応には有利だが、長時間の加熱混練工程で酸化劣化が進行するために、主成分のポリマーや粘着付与樹脂、各種老化防止剤に耐熱性が必要であり、軟化点の低い基材（例：ポリエチレン、ポリ塩化ビニル）に直接塗布することが困難であるなどの欠点がある。

また、無溶剤でかつ常温硬化型として注目されているのが放射線硬化型粘着剤である。これは、基材またはリリースライナーに放射線硬化型組成物（プレポリマーやモノマー）を所定の厚みで塗布し、放射線照射でラジカル重合して直接ドライフィルム状粘着テープにする製法である。前述の溶剤型粘着テープに比較すると、プロセスは簡素で利点は大きいだが、粘着力や耐クリープ性など相反する性能を制御可能とする組成物に設計する技術が高難度であり、研究例は少ない。

放射線源として $\gamma$ 線や電子線または紫外線が利用されるが、設備や取扱上の利便性を考慮すると、最も実用に適している線源は紫外線、次は電子線であり、 $\gamma$ 線は研究には使用されるものの製造用としての実例は極めて稀である。いずれも分子鎖の開裂によって生成するラジカルが重合反応の開始点となり、連鎖重合が進行する。紫外線による硬化反応は高圧水銀灯から放射される 300 nm 近傍の紫外線を活用するため、ラジカル発生種として光開始剤が必要となる。一方、電子線は 300 nm 近傍の紫外線（約 4 eV に相当）に比べて、後述するような大きなエネルギーを有するため、開始剤

は不要である。従って、製造面における組成物の反応性は無触媒である電子線硬化型組成物の方が、光開始剤を必要とする紫外線硬化型組成物に比べて長期安定性に優れる。また反応成分であるプレポリマーとモノマーだけでは粘度が数 100 cps 程度であり、基材に塗布した際に均一に造膜しないなどの問題が発生するため、バインダー成分を添加することが慣用的である。

電子線は、励起したタングステンフィラメントから放出され、高電圧下で加速した後金属窓から被照射物に照射される。従来は電線ケーブルの被覆材の放射線架橋などに 3MeV の高電圧電子線加速器が多く利用された<sup>1)</sup>。しかし、近年は 200 KeV 前後の低電圧電子線加速器が開発され、その放射線透過能力からして数 10  $\mu\text{m}$  程の薄膜（粘着等）処理に好適とされる。この低エネルギー電子線加速器は自己シールド方式であり、特殊な防護室や放射線取扱い免許が不要となり急速に普及している。

本章では、上記背景を踏まえて、放射線源に電子線を選択し、無溶剤・無触媒で厚みが 30  $\mu\text{m}$  程度に薄く塗布できる電子線硬化型粘着剤の研究を進めることにした。

放射線硬化する化合物としては、以前より不飽和ポリエステルが知られており、この化合物は硬化すると非常に強靱で剛直な性能を示す。不飽和多塩基酸と飽和多塩基酸ならび多価グリコールの重縮合で得られるエステル化合物であり、多様な原料から様々な化学構造体得られる。Fig. 2-1 に従来の不飽和ポリエステルの合成および、さらにスチレンと共重合する際の反応スキームを示す。従来の不飽和ポリエステルは、強靱性を保持するために芳香族多塩基酸や、モノマーとしてスチレンなどが多用された。スチレンを用いた場合、硬化反応は交互共重合で進行することが知られており、これが強靱性の要因とされる<sup>2)</sup>。また、炭素繊維強化プラスチック用途に芳香族系不飽和ポリエステル樹脂が多く研究された<sup>3)</sup>。

本研究で不飽和ポリエステルに着目した理由は 2 つある。一つは、構成成分である多価グリコールの分子量を大きくすると室温で粘稠となり、更に反応性モノマーの選定により粘度が低下して常態で支持体に塗布できることである。もう一つは、スチレンを添加して大気暴露で電子線硬化すると酸素による硬化阻害で樹脂表層がタック化することを観測していたことである。

これらの知見を応用し、原料の化学組成と電子線硬化による架橋構造の制御によって、不飽和ポリエステルを粘着剤化する可能性を検討することとした。

従来の放射線硬化型樹脂は、無溶剤、速硬化、加熱不要の特徴を有し、塗料分野で研究<sup>4)</sup>されていたが、粘着剤としての研究例は溶剤系アクリル酸エステル共重合体にラジカル活性な光反応性モノマーを添加した例などがわずかに報告<sup>5)</sup>されているのみ

である。本研究は、電子線硬化によって不飽和ポリエステルを粘着剤化するという点で前例がなく、学術的に有意義であるのみならず、粘着業界に新機軸を与えるものと考えられる。

実用的な観点においては、粘着剤はその粘着力レベルに応じて慣用的に、強粘着タイプ (> 800 g / 25 mm)、中粘着タイプ (200~800 g / 25 mm)、弱粘着タイプ (< 200 g / 25 mm) に大別される。本研究における開発目標は、粘着性が明らかに発現していると認められる強粘着タイプとする。さらに、強粘着タイプ粘着剤として要求される他の代表的な特性値についても次のように目標値を設定する。ボールタック値は No. 3 以上、プローブタック値は 200 g 以上、凝集力は保持時間で表現して 10<sup>5</sup> 秒以上でテープのズレなし、支持体である PET フィルムに対するキーイングが良好であること、これらを全て満たすことを設計目標とする。

2.2 項では無水マレイン酸を主骨格とする代表的な不飽和ポリエステルを合成し、各種反応性モノマーを混合して、電子線架橋後の粘着性能を評価した。更に粘着性発現に及ぼす不飽和ポリエステル樹脂の化学構造の影響を調べる目的で、種々の多塩基酸や多価グリコールを組み合わせた不飽和ポリエステルを合成し、同様な粘着性能を測定して、化学的分子構造との関係を考察する。

2.3 項では前項で検討した反応性モノマーの中から特徴的な2種類のモノマーを選び、粘着性能の発現メカニズムを検討する。不飽和ポリエステルにメタアクリル酸アミノエステル系モノマーならび酢酸ビニルモノマーを添加した樹脂を電子線照射すると、前者は従来の触媒法で多用される粘着付与剤を含まずに強粘着タイプ粘着剤になることを示す。粘着性の発現には、組成物の化学骨格ならびに電子線架橋後の架橋構造が影響していることを明らかにする。

## 2.2 粘着性を発現する不飽和ポリエステル樹脂

### 2.2.1 実験

#### ・試料

不飽和ポリエステルは、(無水) マレイン酸のような不飽和多塩基酸と剛直性を調節するための飽和多塩基酸、それにポリエチレングリコールなどの多価グリコールを重縮合して合成される。本章で用いた化合物を Fig. 2-2 に示す。

不飽和ポリエステルは従来法に準じて合成した。所定量の原料を四ツロセパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気中で攪拌しながら約 70℃で2時間程度加熱溶解した。次に、約 150℃まで昇温し、2~3時間この温度を保つことで中間生成物を生成した。そ

の後、さらに 200℃程度まで昇温し、生成する縮合水を系外に除去しながらエステル化を進め、酸価を測定して所定の値に達した時点で反応を止め、室温まで空冷し取り出した。酸価 (AV) は、反応物約 1 g を秤量して約 30ml のアセトンに溶解し、これに指示薬 (フェノールレッド、ブロムチモールブルーのエタノール溶液) を加え、0.1 N KOH エタノール溶液で滴定して次式によって求めた。なお、本重縮合反応は、酸価が 30 から 40 付近で飽和するために、飽和値に到達した時点を実質的な終点と判断した。

$$AV = \frac{5.61 \times V \times f}{W}$$

V=滴定量 (ml)  
f = 0.1 N KOH エタノール溶液のファクター  
W=サンプル量(g)

電子線照射によって重合させる反応性モノマーとしては、スチレン(St)、酢酸ビニル(VAc)、n-ブチルアクリレート(BA)、グリシジルメタクリレート (GMA)、テトラオキシエチレンジメタクリレート(TEDMA)、アクリル酸(AA)、ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA)、ジエチルアミノエチルメタクリレート (DEAEMA) を用いた。

#### ・電子線照射

放射線源は、共振変圧器型電子加速器から照射される電子線を用いた。アルミカップに樹脂を約 5 g 入れ、表面を 50 μm PET 透明フィルムで覆い、硬化性を評価する試料とした。

#### ・粘着物性

PET フィルムに樹脂をアプリケーションで厚さが 30 μm になるように塗布し、その上から剥離フィルムを貼り合わせてシート状にした。電子線照射は、最大加速電圧 2 MeV、最大電流 6 mA、窓下距離 40 cm とし、大気中で行った。

粘着力の測定は JIS Z0237 に準じた。初期粘着力は粘着シートを SUS304 に圧着直後に、また永久粘着力は圧着 24 時間後に測定した。

凝集力は、照射した粘着シートを SUS304 に接触面積が 25 × 25 mm になるように貼付し、測定温度 40℃の保持力試験機内に固定し、試料端に 1 kg 重の静荷重をかけて測定した。試料が落下するまでの時間を保持時間として示した。

#### ・表面タックの測定

ボールタック試験は、J. Dow 法の JIS Z0237 に準じて測定した。プローブタック試

験は、100 g の荷重をかけた粘着シートの粘着面に直径 5mm のプローブを 1 秒間接触させ、10 mm / sec の速度でプローブを剥離する際の瞬間最大値で表した。

- ・ゲル分率測定

照射後の樹脂を約 1 g 秤量しステンレス網で包み、ソックスレー抽出器を用いて 16 時間熱抽出した。真空乾燥後に不溶解物の重量を秤量し、その変化率を示した。

- ・重合率測定

不飽和ポリエステル樹脂中のモノマーの重合率は、ガスクロマトグラフィー装置を用いて重量法で求めた。また、不飽和ポリエステル中の二重結合の転化率測定は、赤外分光スペクトルから求めた。2980  $\text{cm}^{-1}$  のメチル基の吸収を内部標準とした 980  $\text{cm}^{-1}$  のオレフィンの吸光度に基づいて算出した。

- ・ガラス転移温度(Tg)の測定

Tg は、DSC 装置を用いて -100°C ~ 30°C の温度範囲において昇温速度 8°C / min で吸発熱量を測定し、ベースラインの吸熱方向へのシフトが観察される温度から求めた。

- ・分子量測定

分子量分布は GPC 装置を用いた測定に基づいて求めた。

## 2.2.2 結果および考察

無水マレイン酸 (MAH)、アジピン酸 (ADA)、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール (EHDO) から構成される不飽和ポリエステル (UPE) (Fig. 2-3) に、MAH の二重結合に対して 0.5 mol 等量の各種モノマーを添加して電子線硬化させた UPE 樹脂の粘着性能を Table 2-1 に示す。

UPE 単体に電子線を 20 Mrad 照射してもほとんど固化せず、粘着感も得られなかった。熱法で多用されるスチレン(St)や酢酸ビニル(VAc)を添加した樹脂では、架橋してエラストマー的な柔らかさは認められるが、粘着力は測定下限域にあつて粘着性は不十分であった。被着体に粘着剤を接触させて数秒以内に被着体表面を濡らすレベルを表すボールタック値は、前者が No.5 で、後者が No.4 であった。共に中程度の濡れ性を有することがわかった。耐クリープ性を表す凝集力は  $10^5$  秒以上あり、組成物は電子線で架橋したことが示唆された。

従来型粘着剤の原料モノマーとして多用される n-ブチルアクリレート(BA)、グリシジルメタクリレート (GMA)、テトラオキシエチレンジメタクリレート(TEDMA) を各々添加して電子線照射した樹脂も同様な傾向となり、弱い粘着性を示した。アクリル酸(AA)を添加した組成物は中程度の粘着力 (200 ~ 800 g / 25 mm) でかつ凝集性も高い値を示した。ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA)、ジエチルアミ

ノエチルメタクリレート (DEAEMA) を添加した系は更に強い粘着力を示し、プローブタックは 500 g 前後で凝集力は  $10^5$  秒以上と優れた粘着性能を示した。また、両者はともに PET フィルムとの密着性が良好であり、粘着テープになりうると判定した。ただ、初期の濡れ性を表すボールタック値は DEAEMA が No.4 と良好な値を示したことから、この組成物について詳細な検討を加えることにした。なお、フタル酸を用いた芳香族性不飽和ポリエステルは常温で固体状であり、モノマーの溶解性が乏しく不均一系となり、評価不能であった。

次に粘着性の発現に及ぼす UPE 骨格の影響について検討した結果を Table 2-2 に示す。DEAEMA を不飽和多塩基酸中の C=C に対して 0.5 mol 等量加えた。照射線量は、ゲル分率が 40% 付近になるよう調整した。Run1 と Run 2、3、4 の比較より、直鎖構造のアジピン酸 (ADA) に比べ、嵩高い化学構造を有するテトラヒドロ無水フタル酸 (THPAH) やエンドメチレン無水フタル酸 (EMPAH)、またはシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸 (CHDCA) の脂環式多塩基酸を導入すると高い粘着力を示すことがわかった。同様の傾向が Run 5 の分岐状多価グリコール EHDO を導入した系でも認められ、Run 1 よりも粘着力が数倍高くなった。しかし、ボールタックは直鎖状 UPE 樹脂で No. 8 を示し、他の系は No. 2 を示した。直鎖状と分岐状の UPE 樹脂では電子線照射後の架橋構造に違いがあることが示唆される。また、MAH を含まない Run 6 は 40 Mrad の電子線照射でも架橋せず、ゲルも生成しないことから、UPE の二重結合が電子線照射でモノマーと化学結合すると推定される。

UPE の二重結合に対して、反応性モノマー-DEAEMA ならび VAc を添加した場合の電子線照射後の粘着力を Fig. 2-4 に示す。UPE-DEAEMA 混合系はモノマーの添加量が 0.5 mol 付近まで急激に粘着力が大きくなり、その後は添加量に応じて緩やかに増大した。一方、UPE-VAc ではモノマー添加量に対する依存性が低く、粘着力はあまり増大しなかった。粘着力の絶対値は UPE-DEAEMA の方が UPE-VAc より約 10 倍大きな値を示した。この違いは、電子線照射によるラジカル開始反応が仮に同様であっても、ラジカル生長反応や架橋反応、ひいては架橋構造が異なっていることに起因すると考えられる。

次に、粘着力に及ぼす MAH 添加量の効果を Fig. 2-5 に示す。多価グリコールとして直鎖状の DEG と分岐状の EHDO を各々用いて合成した UPE についてもその効果を比較した。照射線量は 6 Mrad とし、ゲル分率は 40% 近傍に揃えた。同一線量の照射により MAH の二重結合がほぼ一定量消費されると仮定すると、MAH の添加量が多いほど残存 MAH の二重結合量が多いと言えるため、粘着力の発現は硬化樹脂の二重結

合（内部ビニル）の残存量に影響されることが示唆される。また、DEG と EHDO をそれぞれ使用した UPE で得られる粘着力が大きく異なることから、残存する二重結合の極性効果のみならず、分岐状の構造がエラストマー的な粘弾性の発現に寄与していると考えられる。

飽和多塩基酸と粘着力の関係を調べる目的で、THPAH の比率を変化させた場合の粘着力を Fig. 2-6 に示す。MAH を 60 mol% と一定にして、残り 40 mol% の ADA に対する THPAH の仕込量を変化させた UPE を合成した。MAH の二重結合に対して DEAEMA を 0.5 mol 等量添加して電子線を照射し、初期粘着力、永久粘着力とボールタックを測定した。THPAH の仕込量が増大するとともに初期粘着力ならびに永久粘着力が増大した。40 mol% 全てを THPAH にすると初期粘着力が飽和して低い値を示し、ボールタック値はゼロに近い値となった。ほとんど被着体を濡らさない状態であることから、架橋密度の大きな粘弾性体が形成されていると思われる。THPAH のビニレン基は電子線で開裂しないとされているため THPAH の添加に伴い、硬化樹脂の極性効果が増大して粘着力が高くなると推定される。しかし、100 mol% では被着体を濡らさなくなることから、分子運動性が低下していると考えられる。

## 2.3 粘着剤化のメカニズム

### 2.3.1 粘着付与性

不飽和ポリエステル (UPE)、それに DEAEMA を添加した組成物 (UPE-DEAEMA)、同じく VAc を添加した組成物 (UPE-VAc) を 2.2 と同様に調製して粘着物性用のシートを作成した。

UPE の架橋密度の指標として横軸にゲル分率を取り、縦軸に粘着力と凝集力をプロットした結果を Fig. 2-7 に示す。一般に粘着剤はある硬化度で最大の粘着力を示すが、Fig. 2-7 ではゲル分率 20~30% 付近で最大の粘着力を示した。また、電子線照射量が増大すると、粘着力は極大値を示したのち低下する傾向を示した。樹脂の剥離挙動を観察すると、硬化初期は粘着剤層で破壊が生ずる凝集破壊モードであり、粘着力極大値付近は凝集破壊と界面破壊が混在する混合破壊モードとなり、さらに架橋密度が大きくなると界面破壊モードになる 3 段階の変化を示すことがわかった。

また、凝集力もゲル分率が 20% 付近から急激に上昇し、曲線の立ち上がり部分は粘着力の極大値と対応していた。この傾向は同一ポリエステルを用いた場合、モノマーを変えても同様であった。液状 UPE 樹脂が電子線照射で架橋構造を形成し、ゾルが 70% ほど混在する粘弾性領域で高い粘着性を示す結果となった。ポリマーの適度な分

子運動性や絡み合いの作用が粘着性に大きな影響を及ぼすことが示唆される。

UPE-DEAEMA と UPE-VAc の電子線照射線量と組成物のゲル分率および、反応性モノマーの転化率を測定した結果を Fig. 2-8 と Fig. 2-9 に示す。UPE-DEAEMA では、6 Mrad 照射でモノマーがほとんど転化し、その付近からゲルが生成した。しかし、UPE の二重結合はわずかに転化するだけであった。そのため、UPE-DEAEMA は照射した DEAEMA の多くがホモポリマーあるいはグラフトポリマーとして存在している可能性が高い。

一方、UPE-VAc は、VAc と UPE の反応が速く、それぞれの転化速度はほぼ同程度であり、ゲルも反応初期から生成する。ここで、フマル酸ジエチルと VAc の共重合反応性比は  $\gamma_1=0.444$ ,  $\gamma_2=0.011$  であることから、MAH と VAc の反応も交互共重合性が高いことが推測される。そのため、照射した樹脂中には、VAc のホモポリマーやグラフトポリマーが存在する可能性は低いと考えられる。電子線照射した UPE-DEAEMA と UPE-VAc それぞれについて、ゲル生成初期（前者は 6 kGy、後者は 1 kGy）のゾル分をミリポアで濾過した後、GPC により分子量分布曲線を求めた結果を Fig. 2-10 に示す。3 Mrad 照射した UPE-DEAEMA は重量平均分子量が 4000 と 26000 の 2 つのピークを示した。前者は UPE に対応する。また、電子線照射後の樹脂をジエチルエーテルで再沈澱し 10 回精製を繰り返すと、1 点鎖線で示す分布が得られた。これは DEAEMA のグラフトポリマーと考えられ、その鎖長は UPE の約 6 倍と推定される。

また、UPE-VAc の 0.24 Mrad 照射物の分子量分布は UPE とほぼ同一であった。ミリポア ( $0.5 \mu\text{m}$  径) で濾別された組成物は UPE 単独成分か UPE とほぼ同一程度の高分子量体であることが推測され、逆説的に、VAc は電子線照射の反応初期から UPE と交互共重合的に反応したと考えられる。

次に、前述した 2 種類の組成物について、電子線照射後のゲルの膨潤率を測定した結果を Fig. 2-11 に示す。UPE-DEAEMA の膨潤率は UPE-VAc に比べて約 2 倍の値を示し、よりエラストマー的であることが観測された。UPE-DEAEMA の架橋密度は比較的小さく、グラフトポリマーの存在や長い架橋点間距離が、熱法で多用される粘着付与剤を使わずに粘着性能を発現する重要な因子であることが示唆される。

## 2.4 結論

2.1 項で述べたように、不飽和ポリエステル (UPE) は、放射線 (電子線) 照射でラジカルを発生して三次元網状化するが、大気中では酸素による硬化阻害で最表層部が



粘性化する。

本章ではこの現象を応用して、芳香族系よりも柔軟性の高い脂肪族系 UPE に着目し、その化学構造ならびに反応性モノマーを検討して粘着剤化の可能性を確認し、次のような結論を得た。

1) 無水マレイン酸 (MAH) を含有する不飽和ポリエステル (UPE) は、添加するモノマーを選択することで無溶剤型の液状粘着剤となることが確認された。特にジエチルアミノエチルメタクリレート (DEAEMA) を混合した樹脂は、目標とする強粘着タイプ (>800 g / 25 mm) に近い値を示すことを見出した。従来の触媒法で多用される St、VAc 混合樹脂では UPE 構造を変化させても強粘着剤にはならないことが確認された。

2) UPE の化学構造を検討した結果、テトラヒドロ無水フタル酸 (THPAH) やエンドメチレンヒドロ無水フタル酸 (EMPAH) のような嵩高い脂環式構造体ならびに 2-エチル-1,3-ヘキサンジオール (EHDO) のような分岐構造を導入すると高い粘着力が得られることが明らかになった。

3) 電子線照射した UPE-DEAEMA 中にはグラフト共重合体の存在が示唆され、それが粘弾性体化に作用して高い粘着力を示すと考えられた。一方、UPE-VAc は架橋反応が MAH の二重結合とランダムあるいは交互共重合的に進行していると考えられ、リジットな構造体となり低い粘着力を示すと解釈された。なお、ゲルの架橋点間分子量は前者が後者よりも大きく、分子運動性の大きさが粘着力の差に関係していると考えられる。

4) UPE-DEAEMA はゲル分率が 30% 付近で最大の粘着力を示すが、その近傍の剥離挙動は凝集破壊と界面破壊が混在する混合破壊モードであった。この混合破壊領域において架橋構造体の変形仕事が増大していると推定され、硬化樹脂中に残存する MAH の内部ビニルの寄与と相まって粘着力を高めていると思われる。ただし、残存する二重結合が熱や光の二次的作用で開裂して粘着性能を変化させる可能性が懸念される。

## 参考文献

- 1) Sasaki T., Ebe K., Proc CRCA'86 1986, S1, 15.  
佐々木隆, 放射線応用技術ハンドブック, 朝倉書店(1990) p.253  
田村直幸, 光・放射線硬化技術, 大成社, p.118(1985).
- 2) 後藤憲三, 高分子化学, 11, 238 (1954).  
後藤憲三, 鈴木武教, 高分子化学, 12, 258 (1995).
- 3) J. Kumanotani, T. Kashio, M. Gotoda, T. Yagi, *Radat. Phys. Chem.*, 9, 851(1997)  
熊野谿従, 研究生産, 31, 163 (1973).
- 4) G. J. Pietsch, *Ind. Eng. Chem.*, 9, 146 (1970).  
A. S. Hoffman, *Ind. Eng. Chem.*, 9, 149 (1970).  
W. J. Purlant, J. Hinsch, *J. Polymer Sci.*, A2,2135(1964), A3,3587(1965).  
上野長治, 岡襄二, 光・放射線硬化技術, 大成社, p.111(1985).  
上野長治, 岡襄二, 放射線と産業, No.52, 22 (1991).  
林成幸, 丸山孜, 放射線と産業, No.56, 14 (1992).  
友末多賀夫, 放射線と産業, No.52, 16 (1991).  
大庭敏夫, 放射線と産業, No.61, 12(1994).  
向吉俊一郎, 珠久茂和, 放射線と産業, No.61, 8(1994).
- 5) K. Ebe, H. Narita, K. Taguchi, T. Saito, Proc. Conf. Radiat. Curing Asia '88, 1988,  
Tokyo, p 250  
K. Ebe, H. Narita, K. Taguchi, Y. Akeda, T. Saito, U. S. Pat. 4.756.968 (1988)

**Table 2-1. Survey of appropriate monomers**

Monomer	Dose, Mrad	Initial Peel strength, mN / 25mm	Permanent Peel strength, mN / 25mm	Ball tack No.	Probe tack, g	Cohesion, 10 <sup>4</sup> s	Keying <sup>a)</sup>
St	3	215	110	5	64	>5	C
VAc	2	98	47	4	71	>5	C
AA	2	3040	490	3	240	>5	B
BA	3	176	85	11	10	>4	C
GMA	6	411	70	1	92	1	B
TEDMA	2	804	104	3	20	>5	C
DMAEMA	5	11767	1950	1	490	>5	A
DEAEMA	6	13238	1500	4	500	>5	A

a) Adhesion to the face material

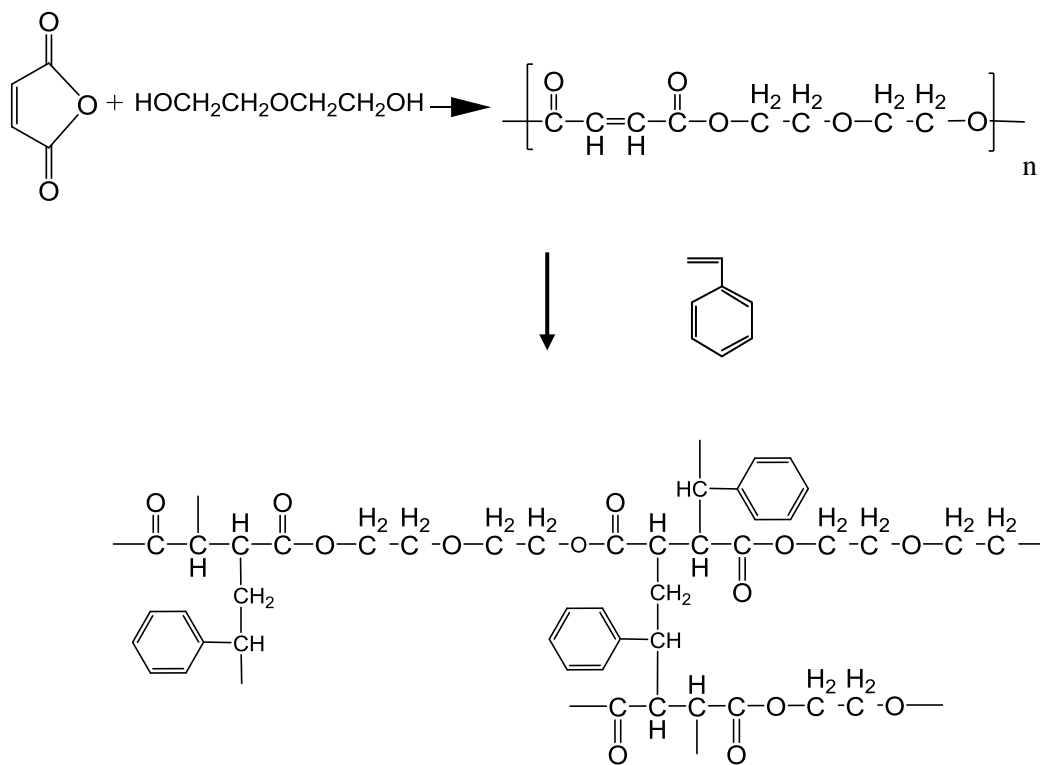
MAH / ADA / EHD = 6 / 4 / 10, Monomer / UPE = 0.5

1 MeV, 2 mA, Percent gel : 30 ~ 50%

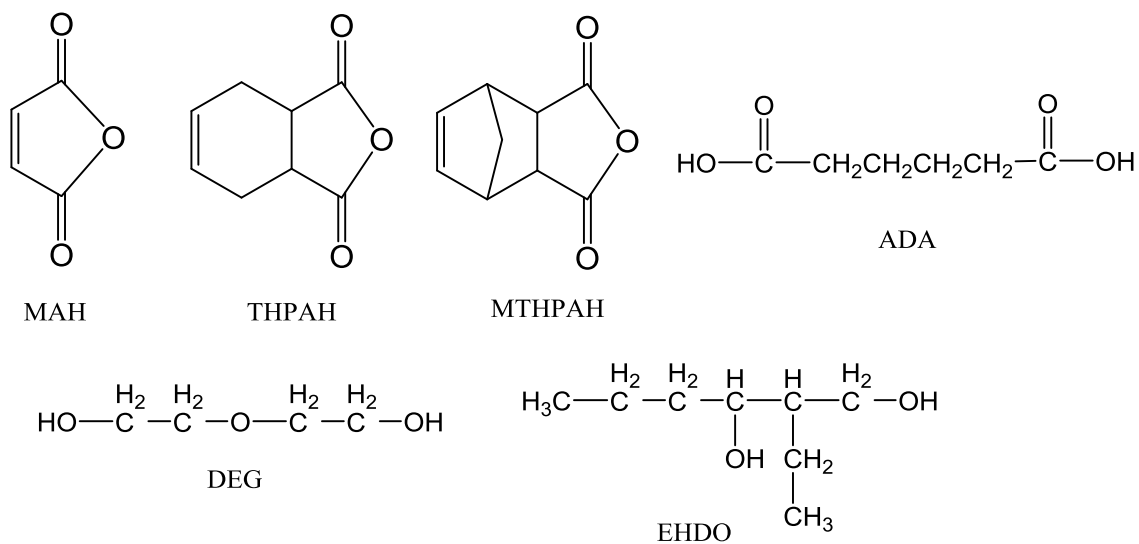
Table 2-2 Properties of UPE

Run	MAH mol	THPAH mol	EMPAH mol	CHDCA mol	ADA mol	DEG mol	EHDO mol	AV	Gel %	Initial Peel strength, mN / 25mm	Permanent Peel strength, mN / 25mm	Ball tack No.
1	0.6					1.1		39	40	1569	2549	8
2	0.6	0.4				1.1		44	48	8825	20103	<1
3	0.6		0.4			1.1		37	37	13140	16279	3
4	0.6			0.4		1.1		41	38	3138	5687	2
5	0.6				0.4		1.1	36	50	10787	1667	3
6		0.6			0.4	1.1		35	0 <sup>a)</sup>	-	-	-

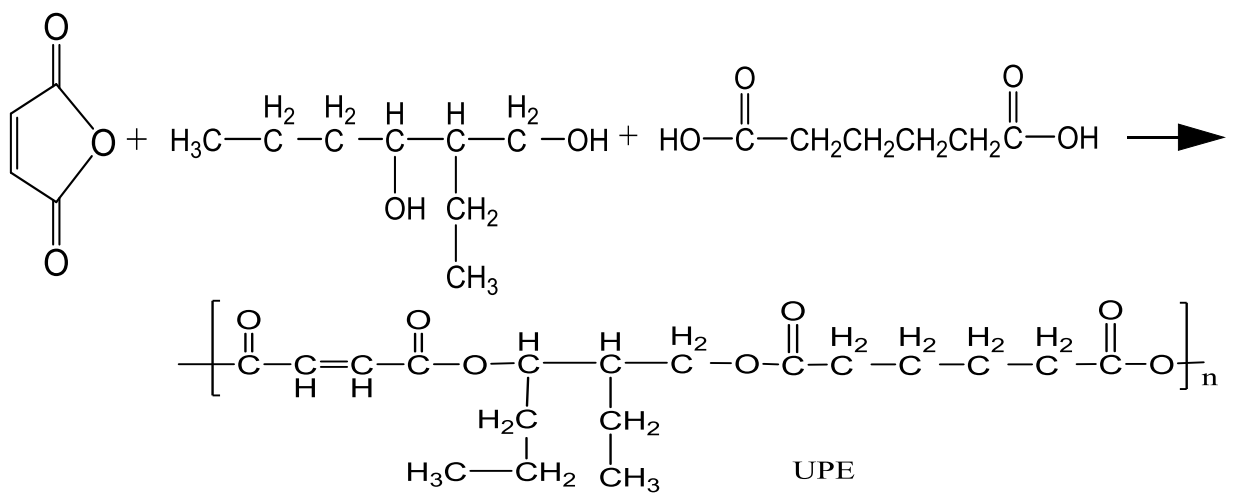
a) uncured



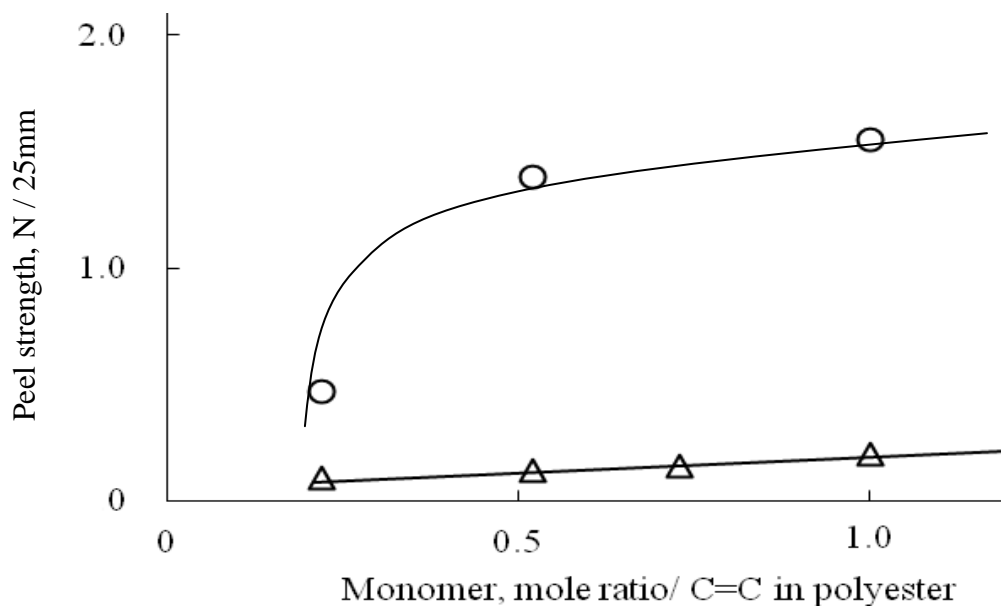
**Fig2-1** Scheme of the synthesis of polyester.



**Fig2-2** Structures of maleic acid derivative and alcohols.



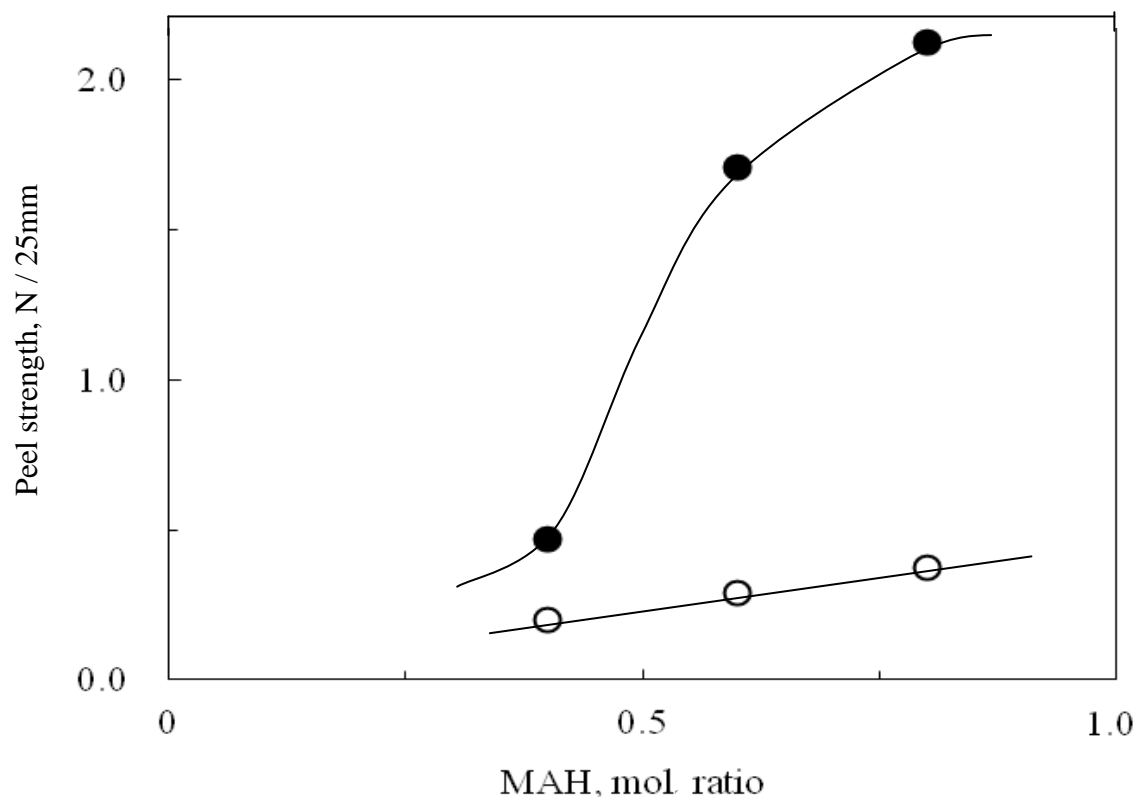
**Fig 2-3 Structure of UPE.**



**Fig. 2-4 Relationship between peel strength and monomer content.**

**Dose = 2 kGy**

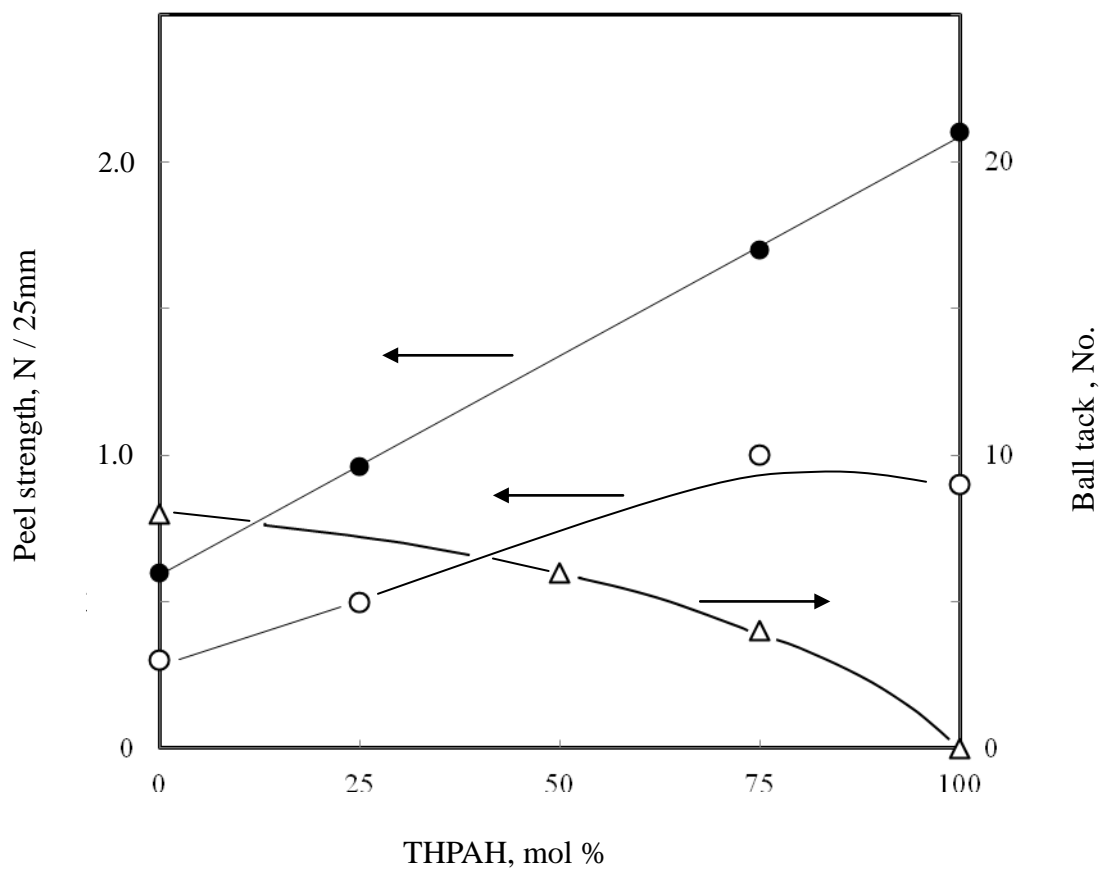
○:UPE-DEAEMA    △:UPE-VAc



**Fig. 2-5 Effect of MAH on peel strength.**

- :MAH + ADA / EHDO
- :MAH + ADA / DEG





**Fig.2-6 Effect of THPAH on peel strength.**

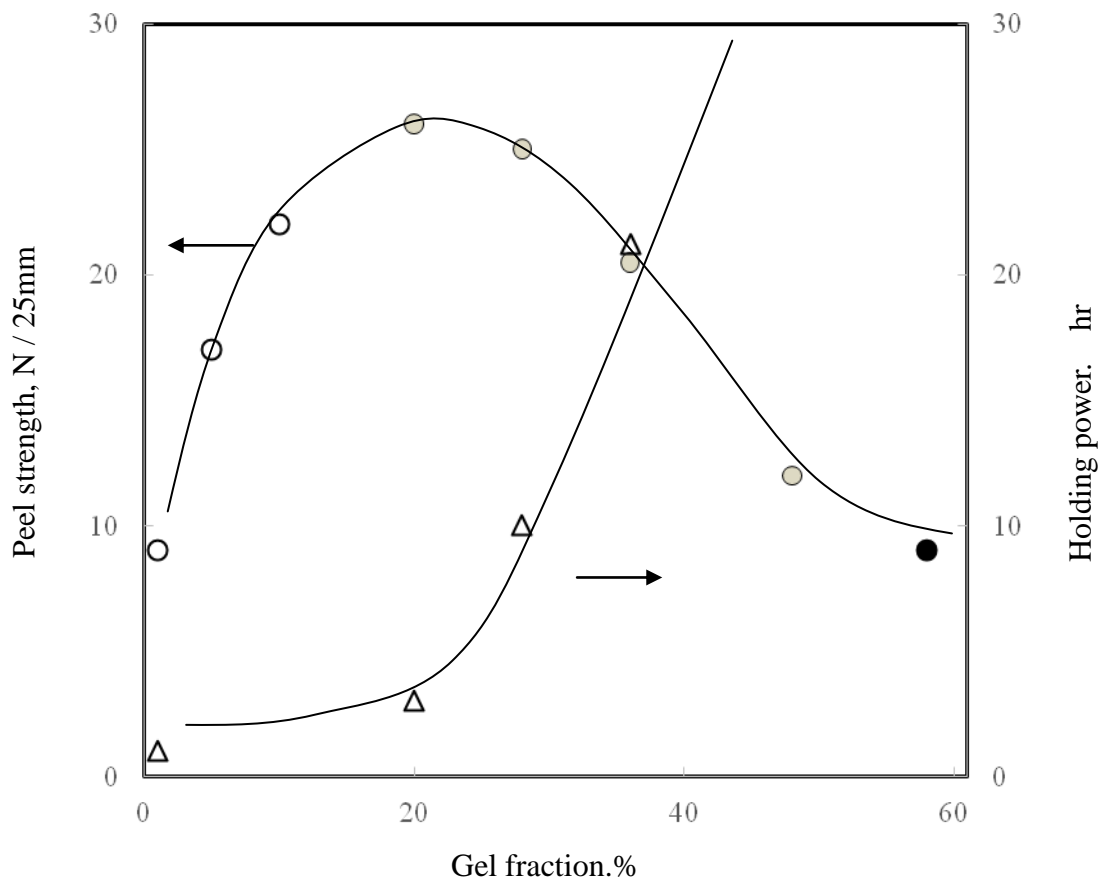
**MAH / (THPAH+ADA) = 6 / (4)**

**DEAEMA / UPE = 0.5**

● : Permanent

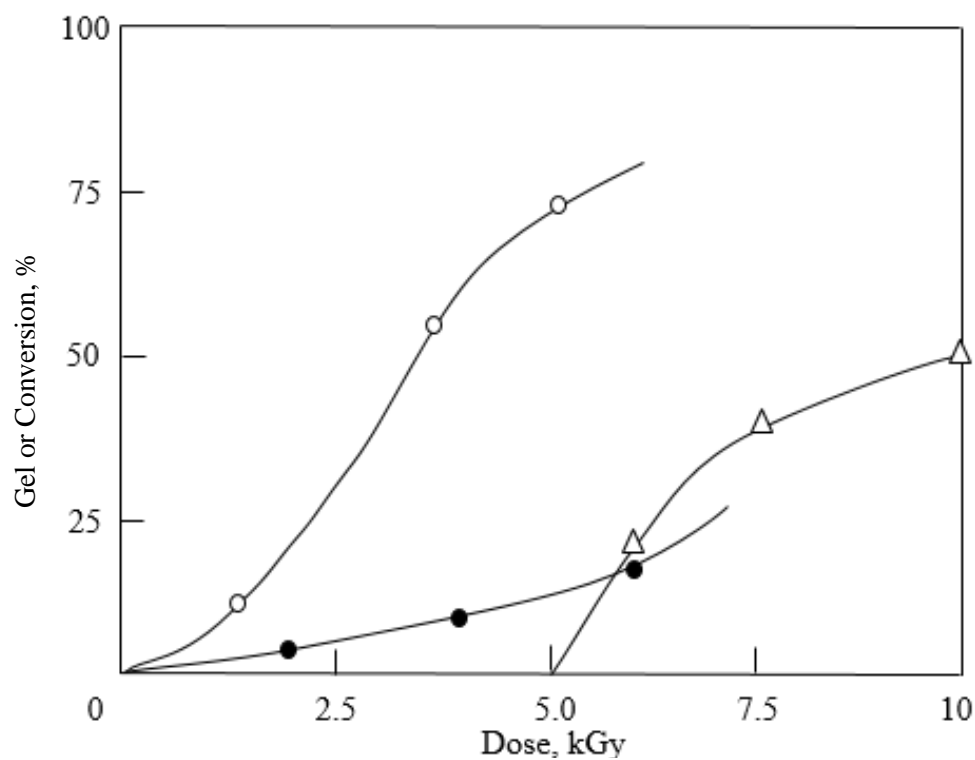
○ : Initial

△ : Ball tack



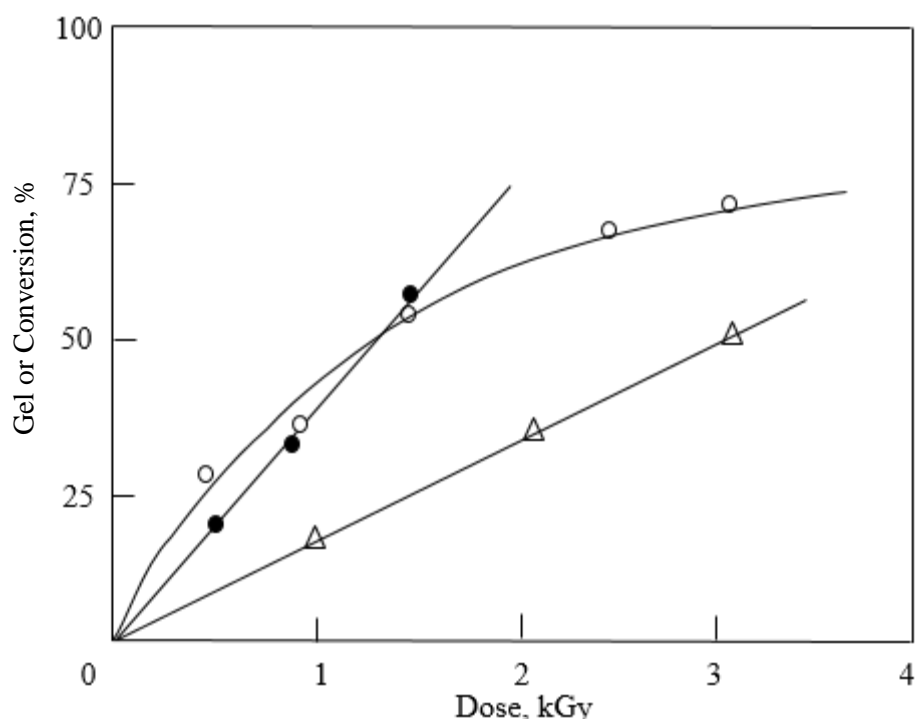
**Fig.2-7 Effect of gel fraction on peel strength and holding power. DEAEMA / UPA = 0.5**

- : Cohesive failure(Cf)
- ◐ : Cf /Interfacial failure(If)
- △ : Holding power



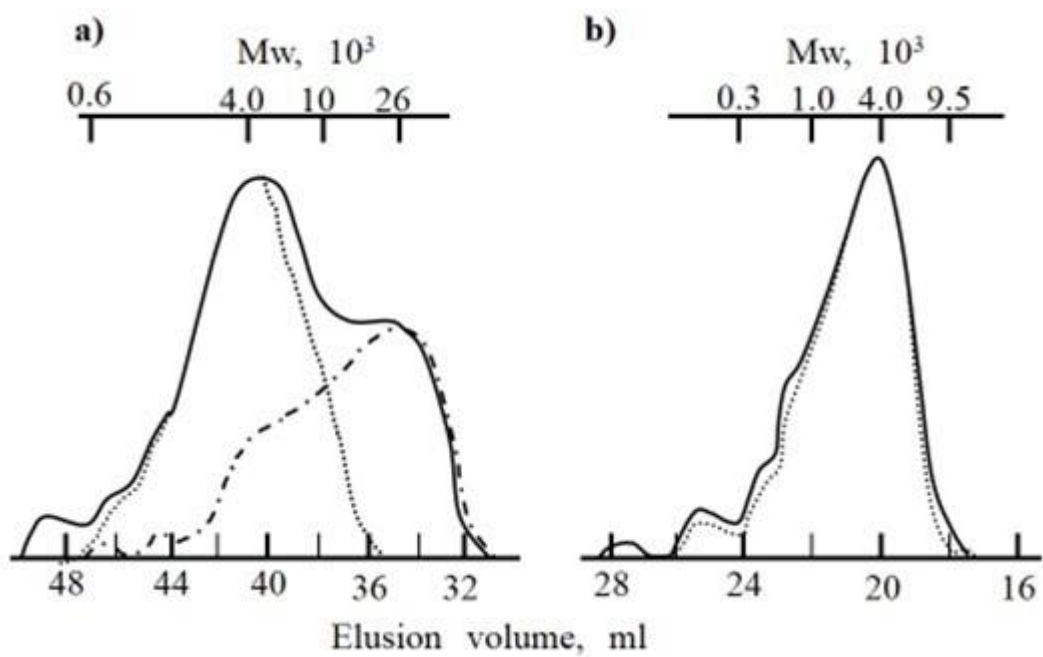
**Fig.2-8 Dose dependency of conversions of monomer and double bond in polyester as well as that of gel formation in UPE-DEAEMA mixture.**

- : Conversion of DEAEMA
- : C = C in polyester
- △ : gel fraction

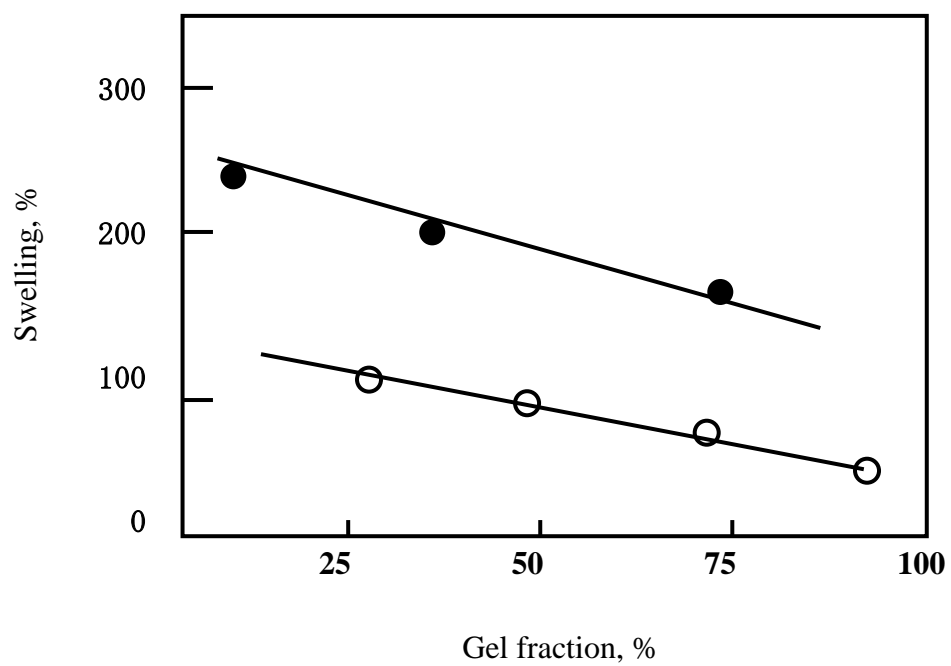


**Fig.2-9 Dose dependency of conversions of monomer and double bond in polyester as well as that of gel formation in UPE-VAc mixture.**

- : Conversion of VAc
- : C=C in polyester
- △ : gel fraction



**Fig 2-10 GPC elution curves of solvent (THF or Acetone ) soluble fraction of UPE-DEAEMA(a) , and UPE-VAc(b) mixtures.**



**Fig 2-11 Relationship between swelling gel and gel fraction**

● :UPE-DEAEMA, ○ : UPE-VAc

## 第3章 半導体加工用粘着テープの開発

### 3.1 はじめに

前章では、放射線硬化型液状不飽和ポリエステル粘着剤の研究において、テトラヒドロ無水フタル酸のような嵩高い不飽和ポリエステル構造を設計して、かつグラフト的に反応する光反応性モノマーを添加して分子運動性が高くなるような架橋構造に設計すると強粘着剤化できることを報告した。しかしながら、電子線を過剰に照射すると架橋密度が増大して界面破壊モードで剥離するために小さな粘着力を示した。

第1章で述べたが、当初シリコンウェハから半導体集積回路（IC）をダイシングする工程では、工業用マスキングテープが転用されていた。この粘着テープはウェハに切れ目を入れることのみを目的としていた。スクライブラインが入ったウェハは機械的にプレーキングされ、ICは個片化されチップ状となる。そのICチップをピックアップする際の易剥離性まで考慮されておらず、単にピンセットで剥離作業が実施されていた。その後半導体の高集積化（LSI）が進むにつれて大量生産が行われるようになり、粘着テープにも技術革新が求められた。新たなダイシング用粘着テープに求められる基本性能は、ダイシング時には強力な粘着力と凝集力でウェハ並びチップを正確に保持していながら、しかしピックアップ時にはICチップの位置精度を保ちつつ簡単に剥せる程度の弱い粘着力を示すことであった。また、自動化で登場したフルオートダイボンダー（全自動高速ピックアップ装置）に対する機械適性をも満たす必要性が高くなった。

このような背景の下で、本章では“接着”と“剥離”の相反する粘着性能を兼備し、両者を要求されたタイミングで切り替えられるような新規粘着テープを実現することを目的とした。このように粘着力の強弱を能動的に制御可能な粘着テープが開発できれば、半導体製造プロセスでのさらなる用途展開が期待できる。

このために、前章を参考にして、粘着剤の架橋構造や基材の機械的特性、シリコンウェハと粘着剤の界面相互作用を詳細に検討する。粘着剤の基本的構成としては、主成分に強粘着力が発現でき、かつ流動を抑制できるアクリル酸エステル共重合体を用いる。さらに、易剥離性を達成するために、架橋構造を形成する紫外線硬化型モノマーを添加する。

放射線源は、低加速電圧電子線加速器よりも安価（約1/10）で取扱いが容易である紫外線を用いることとした。前章で使用した高加速電圧の電子線は、巨大な遮蔽設備を必要とするとともに専任の放射線取扱者が必要である。また200 KeVの低加速電圧電子線加速器は量産化が困難であり市場への普及が期待できなかった。なお、紫外線硬化反応の場合は、電子線架橋と異なり、反応初期のラジカル発生に必要な光反応開始剤が必要となる。

3.2 項では、アクリル酸エステル共重合体にアクリロイル基を有する紫外線硬化型モノマーを添加し、その官能基数や構造が粘着力の変化に及ぼす影響を詳細に検討する。さらに粘着テープで固定したシリコンウェハをダイシングソーでフルカットしたり、IC チップを粘着面から剥離（ピックアップと称す）したりする際のチップ固定能と易剥離能を検討して、新たなダイシングテープの可能性を探索する。

3.3 項では、福沢<sup>1)</sup>らが提案した、粘着剤を粘弾性体と仮定して、Maxwell モデル近似から誘導した剥離式に基づき剥離挙動と動的粘弾性との関係<sup>2)</sup>について考察する。具体的には、2 官能から 6 官能を有するアクリロイル基含有紫外線硬化型モノマーを選び、シリコンウェハに対する紫外線照射前後の剥離挙動や粘着剤変形仕事量、また体積収縮に伴う被着体との接触面積の関係などを検討する。紫外線硬化前後の化学構造と粘着物性並びにシリコンウェハとの界面相互作用について明らかにする。

3.4 項では、IC の信頼性向上を期待して、紫外線硬化後の IC チップ上の残渣（主にアクリル酸エステル共重合体）を軽減することを検討する。水酸基を有するアクリル酸エステル共重合体に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(以下 MOI と略す)を付加反応させてメタクリロイル基を導入し、側鎖にメタクリロイル基を有する反応性のアクリル酸エステル共重合体を合成する。この反応性ポリマーは、紫外線照射によって互いに化学結合して三次元網目に変化すると考えられる。3.2 項で設計したアクリル酸エステル共重合体と紫外線硬化型モノマーのブレンド系との比較も併せて行う。

3.5 項ではダイシングテープとしての実用性を検討する目的で、アクリル酸エステル共重合体に各種多官能紫外線硬化型モノマーを添加した組成物を、弾性率の異なる各種基材に塗布して試料を調製する。それぞれの粘着剤面よりシリコンチップを垂直方向に剥離する際の解結合力（ピックアップ力と称する）を測定して、剥離角度や粘着剤と表面基材の弾性率との関係について考察する。二元配置分散分析を用いて実用的なダイシングテープの設計指針を得る。

3.6 項では、本研究の成果によって実用化を果たした半導体加工用ダイシングテープの特徴と新規半導体製造プロセスを記述する。従来のプレーキング工程を省略するとともに IC チップへの粘着剤残渣の軽減を 1 種類の粘着テープで実現する高付加価値製品を提案する。

## 3.2 紫外線硬化型モノマーの探索

### 3.2.1 実験

- ・ 試料



アクリル酸エステル共重合体はアクリル酸ブチル (BA) およびアクリル酸 (AA) を重量比 91 : 9 で混合して合成した。紫外線硬化型モノマーは、ポリエチレングリコールジアクリレート (PEGDA)、オリゴエステルジアクリレート (OEDA)、オリゴエステルトリアクリレート (OETA)、エポキシジアクリレート (EPDA) を用いた。光重合開始剤は1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(I-184)、架橋剤はトルイレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体(CL)を用いた。それぞれの原料を Fig. 3-1 に示した。次に製膜したエチレン-メタクリル酸共重合体(厚み 80  $\mu\text{m}$ )上に乾燥後の粘着剤厚みが 10  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、100 $^{\circ}\text{C}$ 、1 分間加熱乾燥した。得られた試料は 23 $^{\circ}\text{C}$ で 7 日間放置し以下の実験に用いた。

#### ・粘着力測定

各試料から 25 mm 幅の試験片を切り出し、粘着剤面を厚さ 650  $\mu\text{m}$  のシリコンウェハ(表面平均算術粗さ  $R_a = 0.02 \mu\text{m}$ )に 23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH にて JIS Z 0237 に準じてロール圧着した。20 分後に引張試験機を用いて剥離強度(剥離角度 180 度、剥離速度 300 m / min)を測定した。紫外線照射後のテープ剥離力測定は、テープ貼付 20 分後に高圧水銀灯で紫外線照射を行い測定した。紫外線照度 200 mW /  $\text{cm}^2$  とした。

#### ・レーザー表面検査装置

紫外線照射後に剥離後にミラーウェハ表面に残存する 0.27  $\mu\text{m}$  径以上の微粒子をレーザー表面検査装置でカウントした。

#### ・ダイシング性能の評価

直径が 6 インチのシリコンミラーウェハを所定の粘着テープに貼付し、フルオートダイシングソーで粘着剤への切込み深さが約 30  $\mu\text{m}$  と設定してウェハを完全切断した。切出すシリコンチップサイズを 1 mm 角から 10 mm 角まで変化させ、ダイシング終了後にチップの飛散をカウントした。コーナーチップ含めて 10 個以下ならばダイシング性能は良好と判定した。

#### ・ピックアップ力

ダイシング終了後、シリコンチップが固定保持されている粘着テープの基材面側から上記と同条件で紫外線照射し、ハンディタイプのプッシュプルゲージの先端にニードルを装着して粘着テープ背面から突き刺し、チップが剥離する際の剥離力を測りピックアップ力とした。また、フルオートダイボンダーで、試料のチップ一個を吸引コレットでピックアップする評価を行い、粘着剤面から剥離できる最大の力を確認して、本研究の設計目標とした。

### 3.2.2. 結果および考察

粘着力の測定結果を Fig. 3-2 に示す。用いた紫外線硬化型モノマーの構造および官能基量により紫外線照射前後により粘着力が異なる結果となった。EPDA では紫外線照射後は5%程度の粘着力上昇が観測されたが、PEGDA および OEDA は紫外線照射後の粘着力は紫外線照射前の粘着力より10～20%粘着力の低下が観測された。さらに、OETA を用いた系では70～90%の粘着力が低下することが観測された。このような差異は、紫外線硬化型モノマーの官能基数に起因する架橋構造の相違に基づくと考えられる。また粘着力が低下する場合には、紫外線照射によりウェハとの界面における分子間相互作用が何らかの理由で低下していることが示唆される。

次に、粘着力が異なるダイシングテープを用意して1 mm角から10 mm角までのチップサイズを同一条件でフルカットダイシングし、ウェハ外周部のコーナーチップも含めてチップ飛び個数をカウントした。結果を Fig. 3-3 (a) に示す。5000 mN / 25 mm の粘着力を有すテープでは1 mm 角付近の小チップまでトラブルなくフルカットできる。小さな粘着力ではブレードの切削抵抗に耐えられずに比較的大きなチップまで飛散した。コーナーチップの飛散にバラつき（図中の破線域、10-20 個程度）が観測されるが、トラブルなくダイシングできる粘着領域がほぼ明らかとなった。

また、1 mm 角から10 mm 角までのチップを一般マスキングテープと紫外線硬化型粘着テープを用いてダイシングし、マニュアル型プッシュプルゲージで突き上げ剥離したピックアップ力の結果を Fig. 3-3(b)に示す。チップ面積が大きくなるほどピックアップ力は増大する。フルオートダイボンダーでピックアップした結果、マニュアルで測定したピックアップ力が約800 gを超えると剥離不可となることが分かった。マスキングテープでは約5 mm 角チップまで剥離可能であるのに比べ、紫外線硬化型粘着テープは10 mm 角でもピックアップ力は300 g 程度であり、紫外線硬化型粘着テープはフルオートダイボンダーへの適性範囲が広いと判断された。

レーザー表面検査装置の結果を Fig. 3-4 に示す。紫外線硬化型モノマーを添加しないアクリル酸エステル共重合体はパーティクル数のカウントが測定上限値を上回る値を示し、多くの粘着剤が粒子状になってシリコン表面に転着していることが分かった。紫外線照射後の粘着力が上昇する OEDA では約3200 個の測定値を示した。一方、紫外線照射後に粘着力が約1/10 に低下した OETA では粘着剤残渣は約250 個に減少した。これは極めて少ない粘着剤の転着を意味する値であり、紫外線硬化型モノマーの官能基数が多いほど紫外線照射で架橋密度が増大し、アクリル酸エステル共重合体の分子運動性が低下するものと考えられる。

### 3.3 多官能紫外線硬化型モノマーの剥離挙動

#### 3.3.1 実験

##### ・試料

アクリル酸エステル共重合体、紫外線硬化型モノマー、光重合開始剤および架橋剤の化学構造を Fig. 3-5 に示す。アクリル酸エステル共重合体はアクリル酸ブチル (BA)、メタクリル酸メチル (MMA)、アクリル酸 (AA) およびアクリル酸-2-ヒドロキシエチル (2HEA) を原料として、それぞれを重量比で 84 : 8 : 3 : 5 用いた。所定の割合で混合したアクリル酸エステルモノマー 60 g をトルエン溶媒 150 g に溶解し、重合開始剤としてアソイソブチロニトリル (AIBN) 0.6 g を添加後、窒素気流下、70°C で 7 時間重合した。その後、80°C で 1 時間以上放置し反応終了とした。紫外線硬化型モノマーは 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA)、ネオペンチルグリコールジアクリレート (NPGDA)、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート (MPDA)、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート (TCDDA)、トリメチロールプロパンジアクリレート (TMPTA)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (PETTA)、ジペエンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) を用いた。光重合開始剤は 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (I-184)、架橋剤はトルイレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体 (CL) を用いた。各々を所定比率で添加し、製膜したエチレン-メタクリル酸共重合体 (厚み 80  $\mu\text{m}$ ) 上に乾燥後の厚みが 10  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、100°C、1 分間加熱乾燥した。得られた試料は 23°C で 7 日間放置し以下の実験に用いた。

##### ・剥離力測定

各試料から 25 mm 幅の試験片を切り出し、粘着剤面を厚さ 650  $\mu\text{m}$  のシリコンウェハ (表面平均算術粗さ  $R_a = 0.02 \mu\text{m}$ ) に 23°C / 50%RH にて JIS Z 0237 に準じてロール圧着した。20 分後に引張試験機を用いて剥離強度 (剥離角度 180 度、剥離速度 300m / min) を測定した。紫外線照射後のテープ剥離力測定は、テープ貼付 20 分後に紫外線照射を行い測定した。紫外線照射は照度 280 mW / cm<sup>2</sup>、光量 180 mJ / cm<sup>2</sup> の条件で照射した。

##### ・動的粘弾性測定

粘着剤の動的粘弾性は、基材を除いた粘着剤 (以下ノンキャリアと呼ぶ) のみで測定した。紫外線照射前は、直径 8 mm、厚さ約 2 mm の円柱状のノンキャリアを用い、レオメトリック・サイエンティフィック社製動的粘弾性測定装置 RDA により、昇温速度 3°C / mm、周波数 11 Hz で -20°C から 100°C の範囲を測定した。紫外線照射後は、レオバイブロン動的粘弾性自動測定器 DDV を用いて周波数 11 Hz の条件で測定した。貯蔵弾性率  $E'$  は近似的に  $E' = 3 \times G'^4$  の換算式を用いて測定値の剪断弾性率  $G'$  から算出した。

- ・粘着剤の体積収縮率

アクリル酸エステル共重合体に紫外線硬化型モノマーを添加した試料の紫外線照射に伴う体積収縮率は圧縮荷重法により測定した。直径 5 mm、厚さ約 500  $\mu\text{m}$  のノンキャリアを石英ガラスで挟み、23°C、2 g 荷重下で試料の側面から紫外線照射を行った。紫外線照射は、照度 360  $\text{mW}/\text{cm}^2$  で 4 分間照射した。収縮率は試料の硬化収縮後厚みを硬化前の厚みで割ることにより算出した。

- ・核磁気共鳴装置による光重合組成物の同定

試験管中にて、光重合開始剤 I-184 を NPGDA に対して 4 wt% 添加した重水素化クロロホルム溶液を試験管にいれ、紫外線照射量 180  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  条件で反応させた後に可溶部を測定した。

### 3.3.2. 結果および考察

アクリル酸エステル共重合体 100 g に対し、種々の紫外線硬化型モノマー NPGDA、MPDA、HDDA、TCDDA、TMPTA、PETTA、DPHA を各 0.1 mol 添加した際の、紫外線照射前後の剥離力測定結果を Table 3-1 に示す。何れの配合においても上記照射条件で剥離力は飽和値を示したため、紫外線硬化型モノマーの重合反応は終結していると判断した。紫外線照射前の剥離力を見ると、モノマーを添加した系ではすべてアクリル酸エステル共重合体単体よりも低い値を得た。これはモノマーがアクリル酸エステル共重合体に対して可塑剤として作用するとともにシリコンウエハ界面に液膜状に存在したためと考えられる。ただし、NPGDA は、共重合体への溶解性が高いためか 3500  $\text{mN}/25\text{ mm}$  と、比較的共重合体の 4300  $\text{mN}/25\text{ mm}$  に近い値を得ている。2 官能性モノマーである NPGDA、MPDA、HDDA、TCDDA、を添加した Run 2 から Run 5 では、紫外線照射後の剥離力全ての系で紫外線照射前と比較して増加した。ただし、TCDDA を用いた Run 5 では増加率が 1200  $\text{mN}/25\text{ mm}$  から 2100  $\text{mN}/25\text{ mm}$  と約 2 倍程度の増加に留まり、他の 2 官能性モノマーと比較して低い増加率になった。これは、構造中に環状脂肪族であるトリシクロデカンを有するため、重合体が比較的剛直になることに関係していると思われる。一方、3 官能性以上の紫外線硬化型モノマー TMPTA、PETTA、DPHA を添加した系では、紫外線照射に伴い剥離力が低下した。紫外線照射前の剥離力と比較すると、TMPTA でおよそ 1/2、PETTA で 1/3、DPHA で 1/10 に添加したモノマーの官能基数の数に比例して剥離力が低下した。先の TCDDA 系における特異的な挙動も含め、紫外線照射前後での剥離力変化は、添加モノマーの重合に伴う粘着剤のレオロジー特性変化と関連していると考えられる。

紫外線硬化型モノマーの添加が粘着剤のレオロジーに及ぼす影響を明らかにするため、紫外線照射前後における動的粘弾性を測定した。結果を Fig. 3-6、Fig. 3-7 に示す。2 官能性モノマー NPGDA、MPDA、HDDA、TCDDA、を用いた紫外線照射前の貯蔵弾性率  $G'$  は  $-30\sim-20^{\circ}\text{C}$  付近で急激な低下が現れガラス転移領域が観測された。また、 $40^{\circ}\text{C}$  以上の高温域においてはゴム状平坦領域が確認された。官能基数が 3 以上の TMPTA、PETTA、DPHA では  $50^{\circ}\text{C}$  以上の高温域の  $G'$  が 2 官能性モノマーのそれと比較して低い値を示した。剥離力測定温度である  $23^{\circ}\text{C}$  付近の  $G'$  は多官能性の紫外線硬化型モノマーを添加した系ほど低下が認められた。これは紫外線硬化型モノマーの添加重量が増えるため、可塑化効果が働いているためと考えられる。しかしながら紫外線照射前の剥離力との直接的な相関は確認されなかった。

紫外線照射後の引張り貯蔵弾性率  $E'$  を Fig. 3-7 に示す。いずれの系も紫外線照射前と比較して大きな  $E'$  を示している。2 官能性の NPGDA、MPDA、HDDA を添加した系では、紫外線照射前と同様に温度上昇に伴う  $E'$  の急激な低下が観測されたが、TCDDA 系では  $E'$  の低下が緩やかになり、 $50^{\circ}\text{C}$  以上においても 10 MPa 程度で、他の 2 官能性モノマーを用いた系に比べ桁高い弾性率を示した。TCDDA は環状構造を有するため、比較的硬い硬化物が得られていると予想される。官能基数が 3 以上の紫外線硬化型モノマー TMPTA、PETTA、DPHA を添加した系では、TCDDA を用いた系に類似して  $E'$  の急激な低下は観測されなかった。また、高温域においても高い弾性率を保ち、官能基数の多いモノマーを添加した系ほど高い  $E'$  値を示している。剥離力測定時の  $23^{\circ}\text{C}$  付近の  $E'$  に注目すると、紫外線照射によって剥離力が顕著に増加する HDDA、NPGDA、MPDA では 1.2~1.4 MPa であるのに対し、剥離力が低下する TMPTA、PETTA、DPHA では 20 MPa 以上の値となった。また、 $E'$  の値が高くなるほど紫外線照射後の剥離力が低下する傾向が認められた。しかし、2 官能性モノマーである TCDDA を用いた系は、 $E'$  が 22 MPa と高い値を示しながらも紫外線照射後の剥離力は紫外線照射前より上昇した。従って、紫外線照射による剥離力変化は、主に粘着剤の  $E'$  変化に関連しているが、光重合体の密度も考慮する必要があると思われる。

Fig. 3-8、Fig. 3-9 にそれぞれ紫外線照射前後の力学的損失正接  $\tan\delta$  の温度依存性を示す。紫外線照射前における  $\tan\delta$  値は、何れの系においても極大値が  $-20^{\circ}\text{C}$  付近に見られた。また紫外線照射後の  $\tan\delta$  はモノマー官能基数の増加とともに極大値が減少し、極大値を示す温度も  $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$  へと高温側へ移動した。TCDDA や DPHA を添加した系では、極大値に明確な値を示さなかった。紫外線照射前の  $23^{\circ}\text{C}$  での  $\tan\delta$  値 (Table 3-1) は、何れの系においても 0.4 付近の値を示しているが、紫外線照射後は、2 官能性モノマー系は  $\tan\delta$

値の増加が見られた。一方、官能基数 3 以上の TMPTA、PETTA、DPHA 系では  $\tan\delta$  値の低下が観測された。Fig. 3-10 に NPGDA に光重合開始剤として I-184 を添加して紫外線照射した後の  $^1\text{H NMR}$  測定結果を示す。1.8 ppm 付近にシクロブタン環に由来する  $-\text{CH}_2-$  の吸収が観測されており、2 官能性モノマーのビニル基がシクロブタン環を生成する反応を優先的に起こしたものと考えられる。従って NPGDA 系では紫外線照射後の架橋密度が低いことに加えて、二量体が可塑化効果を発現するために  $\tan\delta$  が増加したと思われる。他の 2 官能性モノマーを添加した場合も同様の現象が起これると考えられ、TCDDA 系で紫外線照射後の E' が大きいにも関わらず剥離力が増加する一因の可能性はある。

紫外線硬化型モノマーに DPHA を用いた際の紫外線照射に伴う体積収縮率測定結果を Fig. 3-11 に示す。紫外線照射した 4 分間に温度が 34°C 付近まで上昇し、照射終了と同時に温度が低下し、常温に至った。体積収縮は紫外線照射直後から始まり、照射終了後においても徐々に進行して 30 分後には体積収縮率 5.38% の値を得た。照射終了後 30 分程度で収縮率が一定の値を得たので反応の終点と見なして、各紫外線硬化型モノマーの体積収縮率を求めた (Table 3-1)。紫外線硬化型モノマーの官能基数の増加に伴い体積収縮率が増加している。また、2 官能性モノマー系の値は官能基数 3 以上の紫外線硬化型モノマーを添加した系に比較し低い値を示した。この結果より、体積収縮率が低い値では剥離力は上昇し、高い値では剥離力は低下することが確認された。体積収縮率に伴い、粘着剤と被着体界面において微小な間隙が発生し、低剥離化の原因になった可能性が起これると判断した。しかし、この場合も、2 官能性モノマー添加時における紫外線照射後の剥離力の増加は説明できない。次の剥離理論式を用いて検討した。

剥離理論式

$$2PVt=(Wd+Wa)bVt\cdots(1)$$

P ; 剥離力, b ; テープ幅, V ; 剥離速度, t ; 剥離時間, Wd ; 剥離界面の破壊仕事, Wa ; 粘着剤層の変形仕事

(1)式に粘着剤変形仕事を Maxwell のモデルを適応し(2)を導いた。

$$P=AP^{1/2}V^2\{\exp(-B/VP^{1/4})+B/VP^{1/4}-1\}+C\cdots(2)$$

$$A=bf_c \eta^2 / 2 \cdot 4^{1/2} (E_s I_s)^{1/2} E_a^2$$

$$B=4^{1/4} t_a^{1/2} E_a^{1/2} (E_s I_s)^{1/4} f_c^{1/2} / \eta$$

$$C=bW_a/2$$

$f_c$ ; 界面固有の接着力,  $\eta$ ; 粘着剤の粘度,  $E_a$ ; 粘着剤の弾性率,  
 $E_s$ ; 支持体の弾性率,  $I_s$ ; 支持体の慣性能率,  $t_a$ ; 粘着剤厚み

(2)式の剥離速度の速い領域は、福沢らにより(3)式が導かれている。

$$P=bt_a f_c^2 / 4E_a + bW_a / 2 \cdots(3)$$

これは Kaelble<sup>\*)</sup>らが応力分布より求めた剥離式と一致しており有用である。

測定結果を、福沢<sup>2)</sup>らが提案した剥離式(3)に代入して相関を検討した。

計算により求められた剥離力を、アクリル酸エステル共重合体単体に対する相対値にして Table 3-1 に示す。また剥離式に用いた数値を Table 3-2、Table 3-3 に示す。紫外線照射後の相対値に注目すると、実測値と計算値はいずれもオーダー的には良く一致している。従って、紫外線照射後の粘着力は基本的には弾性率の逆数に比例し、福沢らの式で予測可能であると思われる。しかし、紫外線照射前の粘着力は実測値と計算値が大きく異なり、予測値はアクリル酸エステル共重合体よりもかなり大きくなるのに対し、実測では逆に小さな粘着力を示している。これは冒頭にも述べたように粘着剤組成が均一ではなく、シリコンウェハ界面に紫外線硬化型モノマーが偏析していることに原因があると考えられる。

### 3.4 アクリル酸エステル共重合体へのアクリロイル基の導入とその物性

#### 3.4.1 実験

- ・ 試料

BA (85 g) と 2HEA (15 g) を 3.3 項同様に共重合させ (GPC :  $M_w = 500,000$ , PSt 換算) のアクリル酸エステル共重合体を得た。次に MOI を 2HEA の水酸基に対して 80 mol% を加えて反応させた。この共重合体にイソシアネート系架橋剤 2.5 g と光開始剤 4 g を添加してアクリロイル基含有共重合体 (1) とした (Fig. 3-12)。得られたアクリロイル基含有共重合体の同定は  $^1\text{H NMR}$  を用いた。また、上記アクリル酸エステル共重合体 100 g に DPHA 100 g、I-184 とイソシアネート系架橋剤を 2.5 g を添加した化合物を共重合体 (2) とした。

- ・ 赤外分光光度計 (FT-IR) と粘弾性

紫外線照射前後における粘着剤の二重結合を赤外分光光度計により測定した。紫外線は出力が 80 W / cm の空冷式高圧水銀灯を用いて 10 秒間照射した。また、粘着剤の紫外線照射前後の弾性率を温度に対してプロットした。

- ・ 走査型電子顕微鏡 (SEM)

共重合体 (1) と共重合体 (2) 表面の SEM により観察した。ミラーウェハに粘着テープを貼付し、紫外線照射後に剥離して、ミラーウェハ表面に残存する 0.27  $\mu\text{m}$  径以上の微粒子をレーザー表面検査装置でカウントした。

### 3.4.2 結果および考察

- ・ 構造確認

Fig. 3-13 に共重合体 (1) および共重合体 (2) の  $^1\text{H NMR}$  を示す。積分値より共重合比率を計算したところ数値は配合量と一致した。また共重合体(1)にはメタクリロイル基が確認され反応率も同様に積分値から算出した。MOI のメタクリロイル基に由来する吸収 (5.54 ppm および 6.10 ppm) とアクリル酸-2-ヒドロキシエチルの水酸基に隣接するメチレン基由来の吸収(3.74 ppm) から、水酸基に対して配合量のほぼ 100%が反応していた。

- ・ 紫外線硬化反応

Fig. 3-14 に FT-IR の測定結果を示す。810  $\text{cm}^{-1}$  付近の炭素-炭素の二重結合由来の変角振動が紫外線照射後に消滅した。Fig. 3-15 に粘着力と光量の関係を示す。光量が 160  $\text{mJ} / \text{cm}^2$  以上で一定の値に達した。紫外線照射後の粘着力は照射前の約 1 / 10 まで低下した。なお 40  $\text{mJ} / \text{cm}^2$  付近で、照度の影響を比較すると 120  $\text{mW} / \text{cm}^2$  と高照度であるほうが接着力の低下が大きい。

- ・ 弾性率

共重合体 (1) の弾性率を Fig. 3-16 に示す。25 $^{\circ}\text{C}$  付近の貯蔵弾性率が紫外線照射前後で 0.2 MPa から 80.0 MPa 付近まで著しく増大している。また、紫外線照射前の  $\tan\delta$  は -30 $^{\circ}\text{C}$  付近にピークを示し、照射後は明確なピークが認められず結晶性高分子に類似する曲線となった。さらに、3.2 項の Fig. 3-8、Fig. 3-9 と比較すると  $\tan\delta$  のピークが分かれていないことが認められる。アクリロイル基含有共重合体は紫外線照射によるラジカル連鎖反応で粘着剤の架橋構造が密になり弾性率が上昇する。そして共重合体 (1) の分子運動性が制限されて、変形仕事量が低下つまり粘着力が低下すると考えられる。

- ・ 走査型電子顕微鏡およびレーザー表面検査

共重合体 (1) と共重合体 (2) の紫外線照射後の表面を SEM で観察した。結果を Fig. 3-17 に示す。共重合体 (1) は比較的均一な面状態であるが、共重合体 (2) は不均一であり、



アクリル酸エステル共重合体と紫外線硬化型モノマーが十分に相溶していないことが示唆された。また、粘着剤残渣を確認するため、粘着テープ剥離後にミラーウエハ表面に残存する  $0.27 \mu\text{m}$  径以上の微粒子をレーザー表面検査装置でカウントした。結果を Fig. 3-18 に示す。共重合体 (1) は残渣物 (ポリマー、オリゴマー、添加剤等) が数個/枚であり、共重合体(2)に比べて  $1 / 100$  以下と少ない。この結果から原材料の相溶性や硬化後のミクログル化が残渣の要因であると推測される。

### 3.5 半導体製造用粘着テープとシリコンチップ表面との解結合力

#### 3.5.1 試料作成

##### ・実験

アクリル酸エステル共重合体、紫外線硬化型モノマーおよび基材は 3.2 項の試料を用いた (Fig. 3-19)。硬化組成物の弾性率を Table 3-4 に示す。各種フィルム基材の弾性率を Table 3-5 に示す。またそれぞれの原料を所定比率で混合し、各フィルム基材に乾燥後の厚みが  $10 \mu\text{m}$  になるように塗布して  $100^\circ\text{C}$ 、1 分間加熱乾燥した。その後、 $23^\circ\text{C}$ 、7 日間エージングした。紫外線照射後の粘着剤と基材の弾性率は DDV を用いて周波数  $11 \text{ Hz}$  で測定した。なお、紫外線照射の条件を Table 3-6 に示した。紫外線照射前の粘着剤は RDA を用いて弾性率を測定し、近似的に  $E = 3 \times G$  の換算式より算出した。

##### ・解結合力の測定

$25 \text{ mm}$  巾の試験片をシリコンウエハ/ミラー表面 ( $R_a = 0.02$ ) に  $2 \text{ kg}$  のゴムロールで圧着後、 $23^\circ\text{C}$ 、 $65\%RH$  の環境下で定速伸張型引張り試験機を用いて  $300 \text{ mm/min}$  の速度で測定した。なお紫外線照射はシリコンウエハに貼付した試料面側から設定条件で行ない、同試験機で測定した。また、光量依存性の試験は設定照射時間を変えることにより確認した。

また、ダイボンダーで 1 個のチップを剥離する場合、そのチップはダイシングテープを介してステージに吸引固定されており、減圧吸着コレットでピックアップされる。その力 (ピックアップと慣用表現する) を次の方法で近似的に測定した。Fig. 3-20 にプローブタックテスターを応用した模式図を示す。プローブ先端に被着体であるシリコンチップ ( $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ ) を固定し、プローブボンダー (ホール :  $13 \text{ mm}$ ) に貼付した試料とシリコンチップを接着させた後紫外線照射を行い、 $23^\circ\text{C}$ 、引き下げ速度  $600 \text{ mm/min}$  で垂直方向に剥離させた。Fig. 3-21 のような剥離距離と解結合力の解結合力曲線が得られ、その面積からエネルギー値を計算した。そして解結合力曲線の最大値をピーク値と表現した。

### 3.5.2 結果及び考察

#### ・剥離力

官能基（アクリレート基）数の異なる紫外線硬化型モノマーに対して 0.1 mol の割合で配合して、紫外線照射光量と 90 度及び 180 度剥離力の関係を検討し Fig. 3-22 に示す。光量の増大に伴い、剥離力は急激に低下しおよそ 250 mJ/cm<sup>2</sup> 以上で、何れの配合物も飽和値を示した。この剥離力の飽和域では、90 度及び 180 度 剥離で僅かな差が認められた。3 官能モノマーの TMPTA と 6 官能モノマーの DPHA 配合では若干 100 mN/25 mm の差が表われ、後者の架橋構造の方がより密で弾性率も高く、結果的に剥離力が前者より小さい値を示したと考えられる。なおこの飽和域を実用範囲と見なして、それに必要な光量を設定して測定した。剛性の異なる基材に DPHA 配合を塗布して、剥離角度の影響を検討し Fig. 3-23 に示す。基材の弾性率と剥離力は相関があるとは言い難いが、90 度及び 180 度剥離では僅少差ながらも 180 度剥離で小さな値を示した。なお、剥離後のシリコンウェハ上の粘着残渣物は目視観察されないため界面剥離であると判断した。この事はレーザー表面検査装置によるパーティクル測定でも確認され、粘着剤の界面剥離仕事が極めて小さくなるため基材の差が剥離角度に反映されていないことを示唆している。

#### ・紫外線照射による形態変化

DPHA 配合で紫外線照射前後の貯蔵弾性率(E')と損失角(tanδ)を温度に対してプロットした結果を Fig. 3-24 に示す。20℃付近で 0.1 MPa の E' が紫外線照射後には 1 × 10<sup>3</sup> MPa 付近まで大きく変化した。紫外線硬化により網状構造を形成したと解釈できる。また、tanδ のピーク値より確認出来るように 紫外線硬化前は明瞭なガラス転移温度を示すが、硬化すると不明瞭となる。これは粘着性を付与していたアクリル酸エステル共重合体が紫外線照射により架橋構造に取り込まれて流動性が著しく拘束され、弾性的な構造に変化した結果、粘着剤の剥離仕事が小さい値を示したと推察される。

#### ・ピックアップ力と厚み依存

厚みの異なる PET と EMAA に DPHA 配合を 10 μm になるように調整した試料について、紫外線硬化後の解結合力を Fig. 3-25 に示す。解結合エネルギー（以下エネルギー値と略す）は、基材の厚みに大きな影響を受けず、PET の場合はむしろ僅少ながら低下する傾向が観測された。相対的に PET より柔軟性の高い EMAA では、厚みが増すと基材の変形仕事が増えて僅かにエネルギー値が増大したと考えられる。

一方、解結合力曲線から与えられるピーク値は明らかに増大傾向を示した。PET のように高弾性な基材は厚みが増すと解結合時に曲げ剛性が作用し、結果的にピーク値を増大させていると考えられる。このようなピーク値の厚み依存性は PET が軟らかい EMAA より

明瞭であることから推定できる。厚くかつ高弾性な基材を用いるほど高速界面剥離であると思われるが、チップに与える衝撃負荷を小さくする意味では、ピーク値の小さいEMAAのような比較的軟らかい基材が軽剥離と考えられる。

・基材の弾性率

各種基材と弾性率の異なる粘着剤を組み合わせ、ピックアップ力を測定した。粘着剤弾性率に対してエネルギー値をプロットした結果を Fig. 3-26 に、基材弾性率に対してプロットした結果を Fig. 3-27 に示す。Fig. 3-26 に示されるようにエネルギー値は粘着剤の弾性率増加に伴い減少する。著しく剛性の異なる PET と EMMA でも類似の減少傾向を示し、エネルギー値は紫外線硬化後の粘着剤弾性率に強く依存していることが確認された。本実験の試料は、チップ未貼付部の面積が全体の約 60% であり、解結合中に変形が生ずる。つまり、 $1 \times 10^2$  MPa 近傍の軟らかい基材ではその変形が大きく、垂直方向に剥離するときの実質的な剥離角度も大きくなると推定され、その影響で比較的小さなエネルギー値を示すと考えられる。しかし PET の様な高弾性材料では Fig. 3-27 からわかるように粘着剤に応じてエネルギー値が大きく変化しており、PET の変形は制限されていると考えられる。TMPTA 配合系のように比較的粘弾性の低い粘着剤は大きく歪み、エネルギー値が増大すると推察される。NPGDA を添加し高弾性基材に塗布した試料ではピックアップ時に大きな力が働いたと考えられ、基材からの部分的な粘着剤の剥離が観察された。逆に弾性率の高い粘着剤は基材弾性率の増加に伴いエネルギー値は減少する傾向が認められた。PET は EMMA より曲げ剛性が大きく、その作用でチップは瞬間的に剥離される。PET は弾性率の高い基材であるため、剥離に要する時間が短くエネルギー値が小さく現れると考えられる。更に付け加えると  $5 \times 10^1$  MPa の EMMA では硬い DPHA 0.1 mol 配合でも若干ながら大きなエネルギー値を示した。これは EMMA の変形仕事に加算された結果の現われであると推定される。なおピックアップ時にチップが瞬間的に受ける衝撃はピーク値に現れると考え、基材弾性率との関係を検討した。その結果は Fig. 3-28 に示されるようにピーク値が基材弾性率の増加に伴い増加し軟らかい粘着剤ほどその傾向は大きくなった。ピーク値は基材の曲げ剛性に強く影響を受け、テープの実質的な剥離角度に依存していることが示唆される。

このことを更に考察するために DPHA 0.05 mol 配合系と 0.15 mol 配合系についてピーク値と、剥離開始から剥離完了までの距離を基材弾性率に対してプロットした (Fig. 3-29)。剥離開始からピーク値までの距離は基材弾性率の増加に伴い減少し、曲線の傾きは異なる粘着剤においても類似していた。ピーク値までの距離は基材の変形量に依存する。基材弾性率とピーク値の関係で得られる曲線の傾きは剥離角度の差を反映しており、弾性率の低

い基材ほど剥離角度が大きくなりピーク値が小さくなる。そして前述のとおり、弾性率の高い基材ほど解結合中の変形が少なく相対的に粘着剤の変形が増してピーク値が大きく現れたと考えられる。これらのことより  $5 \times 10^2$  MPa 近傍の基材と紫外線照射後に高弾性となる粘着剤を組み合わせることで比較的ピーク値が小さくなることを確認した。チップの衝撃負荷を軽減させる一つの指針になるものと思われる。なお、貯蔵弾性率と同様に粘着剤の  $\tan\delta$  に対してピーク値をプロットした結果を Fig. 3-30 に示す。ピーク値は  $\tan\delta$  に伴い増加しており、解結合力は貯蔵弾性率および損失弾性率にも依存していることが確認された。

・分散分析法による統計解析<sup>3)</sup>

Soft EMMA を除く基材弾性率(水準 5)を要因 A、粘着剤弾性率(水準 6)を要因 B としてピックアップ力に及ぼす効果を二元配置分散分析法で解析した。結果を Table 3-7 に示す。これからエネルギー値については、粘着剤の寄与率が 90.3%と大きな値を示すことが判明した。一方、ピーク値に関しては基材の寄与率が上昇して 26.7%になった。この結果は、ピックアップ力の実験事実を端的に表わすものであり、実用ボンダーとの整合性を得る為の材料設計上、参考になると考えられる。なお、全ての分散比において F 分布表を用いて検定したところ危険率 1%で有意であると判定された。

### 3.6 半導体加工用粘着テープの実用化

シリコンウェハの直径は 300 mm のように大口径化しており、IC チップの大きさは様々だが 1 mm×1 mm サイズ以下の極小チップも多く生産される。小さな IC チップは、20000 rpm の高速回転ブレードを 150 mm / sec 内外のスピードで移動させるダイシング中に粘着面から剥離して冷却水と共に流失するトラブルが発生する。初期の粘着力は高い方が好適であるが、ダイシング後 IC チップをテープ裏面から極細ニードルで押し上げ、吸引コレットでピックアップする工程で問題が生じる。全自動ピックアップ装置も 120 個 / 分と高速作動して、その際の粘着力は一定な微粘着力が求められる。この微粘着力の値がバラつくと IC チップが飛散したり、その裏面に粘着剤が転着したりするなど不具合が発生する。

本章における検討によって、ダイシング時とピックアップ時で相反する粘着特性を一種類のテープで兼備・機能する粘着剤を創製することに成功した。紫外線照射前後のレオロジーと架橋構造ならびに実用的な剥離挙動を検討した結果、次のような特性を有する高機能なダイシングテープとして実用化された。

1) ダイサーでシリコンウェハを深部まで完全切断（フルカットダイシング）しても、適切な粘着力で IC チップを位置精度良く保持、固定していること。ダイシング前後の搬送時を含めた工程全般においても同様の固定能を有すること。ダイシング時に摩擦熱を抑制するためにジェット噴霧される冷却水で粘着性能が変化しにくいこと。

2) 取り扱い易い紫外線をトリガーとして、それを数秒間照射することで初期粘着力が急激に低下し所定値に達する。低下した粘着力は常態保存で安定していること。紫外線源は最も汎用な高圧水銀灯（365 nm）を用いた。

3) ダイボンディング時は所定の弱い粘着力で IC チップを損傷せず高速剥離できること。  
なお、ダイボンディング直前にエキスパンド治具を用いてダイシングテープを拡張（エキスパンド）する場合がある。目的は、IC チップ間隔を拡大してピックアップ時の IC チップ同士の接触損傷を軽減すること。エキスパンド時にダイシングテープは約 10%程度全方位に拡張されるが、その状態で IC チップの位置精度が保たれていること。

4) テープ剥離後、IC チップ裏面に粘着剤残渣物が最少かつ腐食性有害イオンが実用範囲にあること。

5) ウェハにテープを貼付する全自動マウンター、フルオートダイサー、フルオートダイボンダーへの適応性に優れること。自動搬送時にテープの弛み等がないこと。

6) IC チップの製品サイズが異なっても 1 種類のダイシングテープで対応できること。

本章で開発した紫外線硬化型半導体加工用粘着テープを用いた新プロセスのスキームを Fig. 3-31 に示す。近年のフルカットダイシング方式は更に効率化され、50000 rpm の高速回転ブレードを 200 mm / sec 内外のスピードで移動させて IC チップ化している。ブレード径を 2 インチとして線速に換算すると約 470 km / h となる。ダイシングテープへの負荷は高まる一方であり、IC チップを保持固定するための粘着力や剪断強度、耐水性などは要求が厳しくなる。上述のように粘着力の強弱を能動的に制御可能とする粘着テープ<sup>1)</sup>は必要性が高まり、半導体製造プロセスの進化と共にテープの高機能化が一層加速するものと思われる。

### 3.7 結論

1) アクリル酸エステル共重合体にアクリロイル基を有する紫外線硬化型モノマーを添加し、紫外線照射により粘着力の変化を調べると、官能基数や紫外線硬化後の架橋構造により粘着力が変化することが観測された。また、粘着テープで固定したシリコンウェハをダイシングソーでフルカットしたり、チップを粘着面から剥離（ピックアップと称す）する新たな機能を発現するダイシングテープになる可能性を見出した。

2) アクリル酸エステル共重合体に代表的な紫外線硬化型官能性モノマーを所定量ブレンドし相溶化した配合について、紫外線照射して粘着性の変化ならびにシリコンのダイシング性能とチップのピックアップ性能を調べた。その結果、3官能であるオリゴエステルトリアクリレート (OETA) を添加した系が、最も顕著に粘着力が低下した。2官能のオリゴエステルジアクリレート (OEDA) も若干粘着力が低下するが、同じ2官能でもエポキシジアクリレート (EPDA) は、粘着力が増大した。

3) ダイシング時に高速回転するブレードの衝撃抵抗に耐え得るだけの粘着力は、1mm角チップのダイシング時で約 5000 mN / 25mm の粘着力を要する。一個のシリコンチップをダイボンダーでピックアップする場合、本実験で用いたフルオートダイボンダーでは約 800 g / 個のピックアップ力を有するダイシングテープまで適応可能なことが観測された。現行マスキングテープ (ex.SPV224 NITTO) が約 5 mm 角サイズのチップまで、一方紫外線硬化型ダイシングテープでは約 10 mm 角以上のサイズまでピックアップ可能となることがこの評価で確認された。これらの実験事実より、紫外線で架橋して架橋密度や化学的構造を制御すると、マスキングテープより非常に高機能なダイシングテープになる可能性を見出した。

4) アクリル酸エステル共重合体に2官能から6官能を有する紫外線硬化型モノマーを添加して、粘着性ならびに紫外線照射による粘着力の低下現象について考察した。NPGDA、MPDA、HDDA、TCDDA、TMPTA、PETTA、DPHA を各 0.1 mol 添加した際の粘着力は、アクリル酸エステル共重合体単体での粘着力より小さい値を示した。紫外線硬化型モノマーの可塑化効果、はたまた他には粘着剤とシリコンとの界面に油膜状に偏析している可能性が示唆された。

5) 3官能以上の紫外線硬化型モノマーを添加した配合は、紫外線照射によって粘着力がTMPTA で約 1/2、PETTA で約 1/3、DPHA で約 1/10 に低下した。それぞれの引張り貯蔵弾性率  $E'$  は官能基数に比例して 20 MPa 以上の大きな値を示し、架橋密度の増大に伴い粘着力が低下した。

6) 官能基数と紫外線照射前後の力学的損失正接  $\tan\delta$  の温度依存性を検討した結果、常態ではいずれも -20°C 近傍にピークが見られた。紫外線照射後はいずれの添加系も -10°C から 0°C 近傍まで高温側へシフトした。また DPHA 添加系は明確なピークを示さないため、結晶性高分子のような温度依存性の曲線を描く結果を得た。

7) 2官能モノマーNPGDA 添加系で、紫外線硬化後の  $E'$  値が大きいにも関わらず、粘着力が照射前の値より大きい原因は、架橋密度が低いことに加えて、二量体が可塑化効果を発現するためと判断した。

8) 官能基数と紫外線照射後の体積収縮率を測定した結果、官能基数に伴い体積収縮率が增大した。また DPHA 添加系では 5.4% の収縮率を示した。粘着力の低下挙動は体積収縮率と密接に関係していると考えられ、粘着剤と被着体との界面で微視的な剥離が発生し、物理的相互作用が弱まり接着仕事小さくなると推察した。

9) 紫外線照射前後の粘着力を福沢の接着理論式に当てはめて検討したところ、紫外線照射後の粘着力は計算値と実測値が高い相関を示す。照射後の粘着力は粘着剤弾性率の逆数、膨潤率の逆数、そして体積収縮率に比例することを見出した。ただし、照射前の粘着力にこのような相関は見出せず、常態における紫外線硬化型モノマーは、アクリル酸エステル共重合体中に不均一分散して極性の高いシリコンウェハに貼付されると、界面に油膜状に偏析していることが示唆された。

10) アクリル酸エステル共重合体に 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (MOI) を水酸基に対して 80 mol% 反応させたアクリロイル基含有共重合体 (1) についてダイシングテープとしての性能を評価した。その結果、粘着力は紫外線照射後に約 1/10 に低下し、貯蔵弾性率は 約 80 MPa を示し、シリコンウェハへの粘着剤残渣は紫外線硬化型モノマー添加系に比較して 1/100 に低減された。

11) 紫外線硬化型ダイシングテープのピックアップ力に及ぼす要因を解析する目的で、弾性率の異なる粘着剤と基材を組み合わせて解結合力を測定した。プローブタックテストの引き下げ機構を利用すると、紫外線硬化後の解結合力並びに解結合エネルギーを大きな差として測定出来ることが判明した。得られた結果より解結合エネルギーは粘着剤の弾性率に強く影響され基材のそれにはあまり影響されないと判断した。ただし、解結合力曲線のピーク値は基材の弾性率が大きくなるほど増加し、また粘着剤弾性率が小さいほど大きな値を示した。そして JIS Z0237 に記される 90 度並び 180 度剥離方法で剥離角度の依存や弾性率の影響を試みたが明瞭な差が認められなかった。

## 参考文献

- 1) K. Fukuzawa, *J. Adhesion Jp.*, 1969, 5, 291.  
K. Fukuzawa, In Handbook of adhesion; Adhesion (Ed.),  
150 11359, thermomechanical analysis (TMA), Part 2: Determination of coefficient of  
linear thermal expansion coefficient and glass transition temperature; 1999.
- 2) Kaelble D. H., *Trans Rheol* 1965, 9, 135.  
Chang E. P., *J. Adhesion*, 1991, 34, 189.  
Yang H. W. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 551 (1989).  
Dale W. C., Paster M. D., Haynes J. K., *J. Adhesion*, 1989, 31, 1.  
Nielsen L. E., In Mechanical properties of polymers and composites;  
Dekker: New York, 1975, Chap. 2.
- 3) 石川容、化学者および化学技術者のための実験計画法(上)、69 (1967).



**Table 3-1. Composition and properties of adhesives**

Run	Monomer <sup>*1</sup>	Functionality	180° peel strength <sup>*2</sup> (mN / 25mm)		Storage modulus E <sup>*4</sup> (MPa)		Tan δ <sup>*5</sup>		Volume contraction (%)	Relative 180° peel strength (Obs. / Cal <sup>*6</sup> )	
			Be. UV	Af. UV <sup>*3</sup>	Be. UV	Af. UV <sup>*3</sup>	Be. UV	Af. UV <sup>*3</sup>		Be. UV	Af. UV <sup>*3</sup>
1	-	-	4300	4200	0.39	-	0.33	-	-	1.0/1.0	1.0/1.0
2	NPDA	2	3500	4500	0.33	1.2	0.46	0.58	0.8	0.8/1.0	1.0/0.50
3	MPDA	2	1800	4800	0.26	1.3	0.36	0.74	2.0	0.42/1.2	1.1/0.50
4	HDDA	2	1100	4200	0.24	1.4	0.33	0.67	2.3	0.26/1.1	1.0/0.46
5	TCDDA	2	1200	2100	0.19	22	0.41	0.27	3.8	0.28/1.4	0.5/0.13
6	TMPTA	3	1000	570	0.26	27	0.31	0.33	4.0	0.23/1.2	0.13/0.12
7	PETTA	4	1700	520	0.20	66	0.48	0.21	4.3	0.4/1.3	0.12/0.085
8	DPHA	6	1400	110	0.075	200	0.43	0.14	5.4	0.33/2.2	0.026/0.043

\*1 : Monomer content : 0.1 mol / copolymer (100 g), Cross linker content : 2.5 mass% / copolymer (100 g), Initiator content : 4.0 mass% / monomer

\*2 : Confirm to JIS Z 0237 ; Peeling speed = 300 mm / min, Peeling angle = 180 deg.

\*3 : UV irradiation condition ; Intensity = 280 mW / cm<sup>2</sup>, UV dose = 180 mJ / cm<sup>2</sup>

\*4 : The storage modulus before UV was calculated from the equation E' = 3G', at 23°C

\*5 : at 23°C

\*6 : Calculated from Fukuzawa's equation

**Table 3-2. Parameters for estimating relative peel strength of adhesives as formulated and obtained relative values.**

Monomer	E <sub>a</sub> (MPa)	W <sub>a</sub> (10 <sup>-3</sup> N / m)	E <sub>m</sub> (MPa)	f <sub>c</sub> (MPa)	Relative strength	
					Obs.	Calc.
None	0.39	72.3	200	170	1.0	1.0
NPGDA	0.33	67.3	180	160	0.8	1.04
MPDA	0.26	70.3	160	150	0.42	1.17
HDDA	0.24	68.4	150	140	0.26	1.11
TCDDA	0.19	65.8	140	140	0.28	1.39
TMATA	0.26	70.2	160	150	0.23	1.15
PETA	0.20	72.5	140	140	0.40	1.28
DPHA	0.075	68.7	86	110	0.33	2.2

**Table 3-3 Parameters for estimating relative peel strength on UV-cured adhesives and obtained relative values.**

Monomer	E <sub>a</sub> (MPa)	W <sub>a</sub> (10 <sup>-3</sup> N/m)	E <sub>m</sub> (MPa)	f <sub>c</sub> (MPa)	Relative peel strength	
					Obs.	Calc.
None	0.39	72.3	200	170	1.0	1.0
NPGDA	1.2	66.0	350	210	1.0	0.50
MPDA	1.3	68.7	360	150	1.1	0.50
HDDA	1.4	68.4	370	220	1.0	0.46
TCDDA	22	71.8	1500	460	0.5	0.13
TMATA	27	70.2	1600	490	0.13	0.12
PETTA	66	77.6	2600	640	0.12	0.085
DPHA	200	68.7	4500	800	0.026	0.043

**Table 3-4 Composition of adhesives**

Monomer	Addition (mol / 100 g)	E' (MPa)
NPGDA	0.10	3.5
TMPTA	0.10	42.3
TMMTA	0.10	87.7
DPHA	0.05	60.8
DPHA	0.10	269.0
DPHA	0.15	443.0

**Table 3-5 Base material of Viscoelasticity**

<b>Material</b>	<b>Thickness (<math>\mu</math> m)</b>	<b>E' (MPa)</b>
<b>Soft-MMA</b>	<b>100</b>	<b>50.0</b>
<b>EMMA<sup>a)</sup></b>	<b>100</b>	<b>103.0</b>
<b>LDPE</b>	<b>100</b>	<b>152.0</b>
<b>EMAA<sup>b)</sup></b>	<b>80~200</b>	<b>215.0</b>
<b>L-LDPE</b>	<b>100</b>	<b>540.0</b>
<b>PET</b>	<b>2~188</b>	<b>4530.0</b>

a) Etylene methylmethacrylic copolymer

b) Etylene methacrylic copolymer

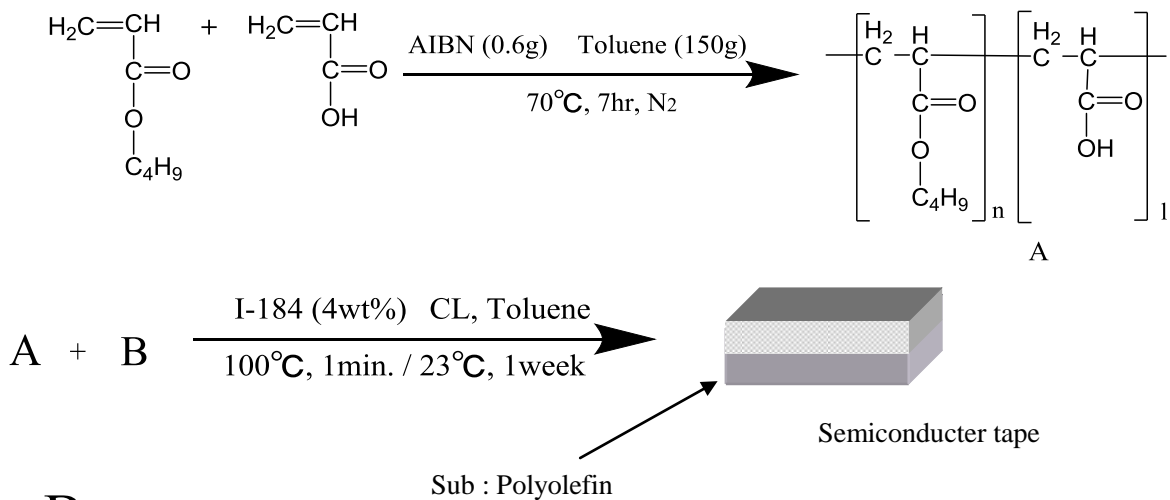
**Table 3-6 Condition of UV irradiation**

	Set up (1)	Set up (2)
<b>Equipments</b>	<b>RAD-2000</b> made by Lintec Corp.	<b>200W compact type made by ORC</b> manufacturing company Ltd.
<b>High pressure Hg lamp</b>	<b>Condensed light type</b>	<b>Spot light(optical fiber)</b>
<b>Out put, W/cm</b>	<b>80</b>	<b>200</b>
<b>Distance, mm</b>	<b>100</b>	<b>20</b>
<b>Irradiation time, sec</b>	<b>2</b>	<b>1</b>
<b>Illuminance, mW/cm<sup>2</sup></b>	<b>250</b>	<b>450</b>

**Table 3-7 The analysis of variance by two ways layout**

Factor	s.s. $\times 10^{-4}$	d.f.	m.s. $\times 10^{-4}$	F <sub>0</sub>	Contribution %
<b>Energy</b>					
A	262.6	4	315.6	58.7	2.1
B	834.8	5	366.9	1941.9	90.3
A×B	335.7	20	666.7	38.4	7.0
error	332.4	30	277.7	—	0.6
<b>Peak force</b>					
A	171.0	4	42.7	545.9	26.7
B	377.1	5	74.6	952.6	58.3
A×B	92.3	20	46.1	59.0	14.3
error	2.3	30	0.07	—	0.7

A; face materials (5 level), B; adhesives (6 levels), s.s. ; sum of squares, d.f. ; No. of degrees of freedom, m.s. ; mean square, F<sub>0</sub>; ratio of square



B

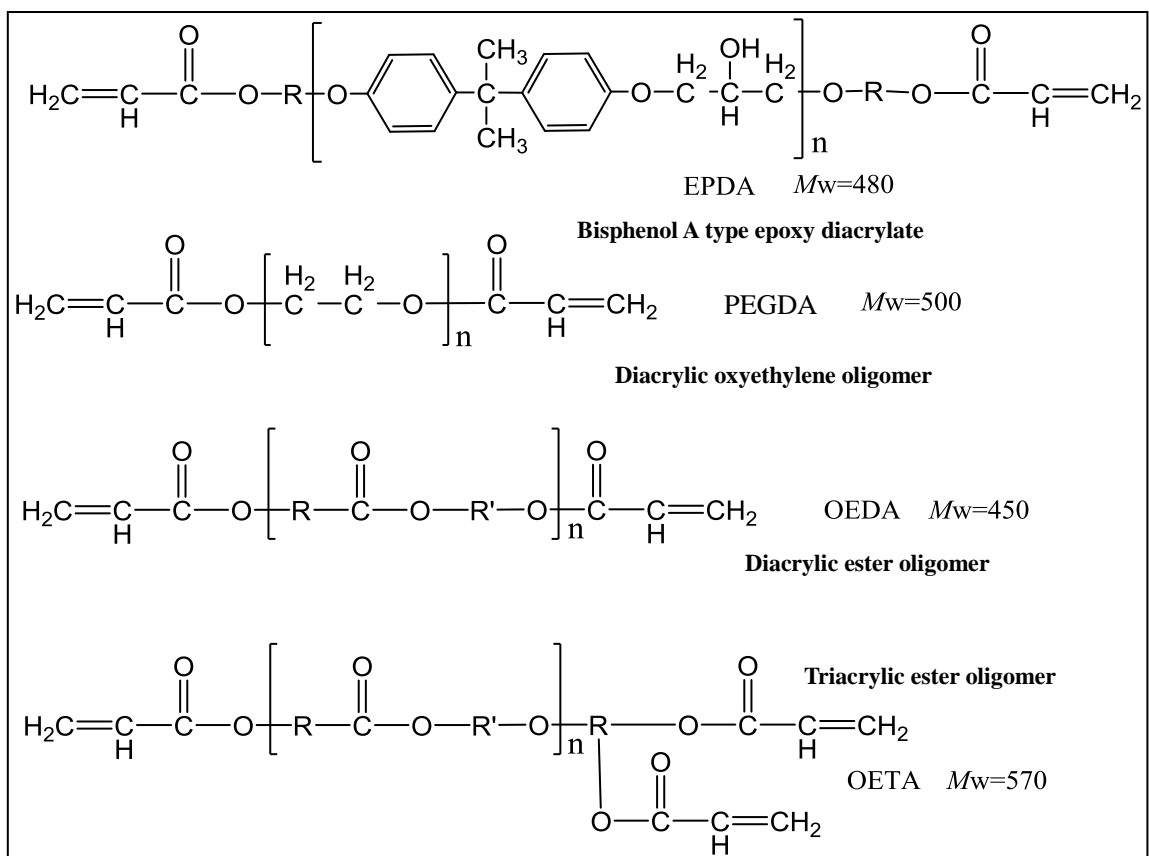
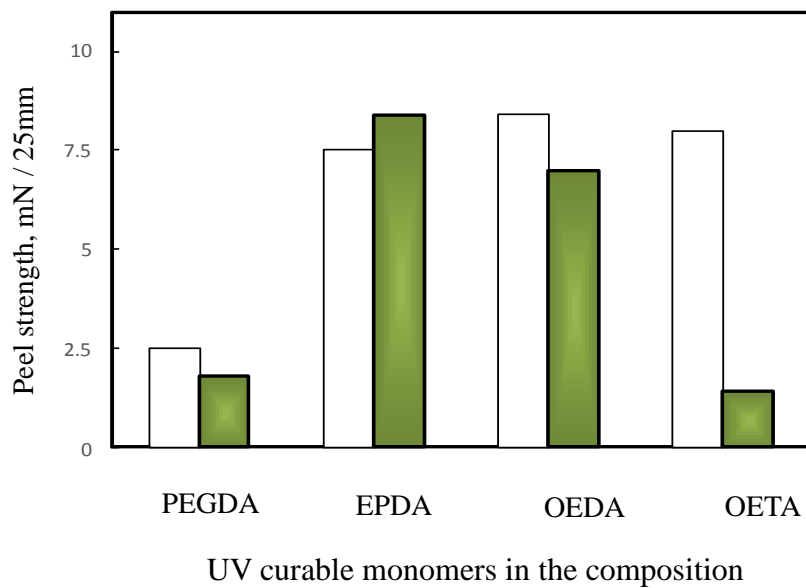


Fig. 3-1 Scheme of semiconductor tape and the acrylate oligomer used

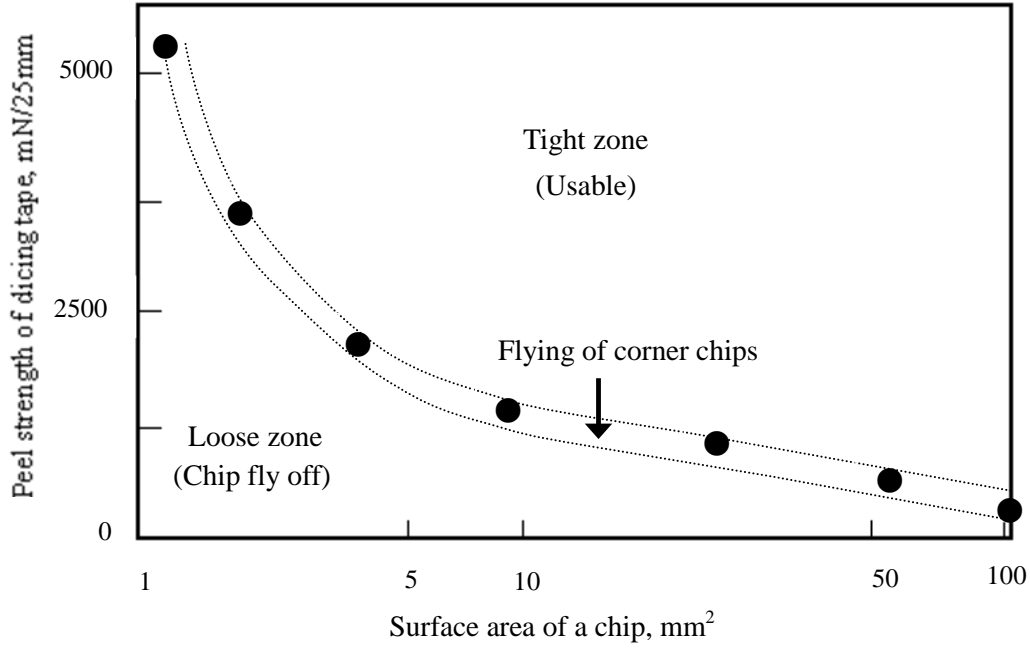




**Fig. 3-2 Effect of UV curable monomers on reduction of adhesion level**

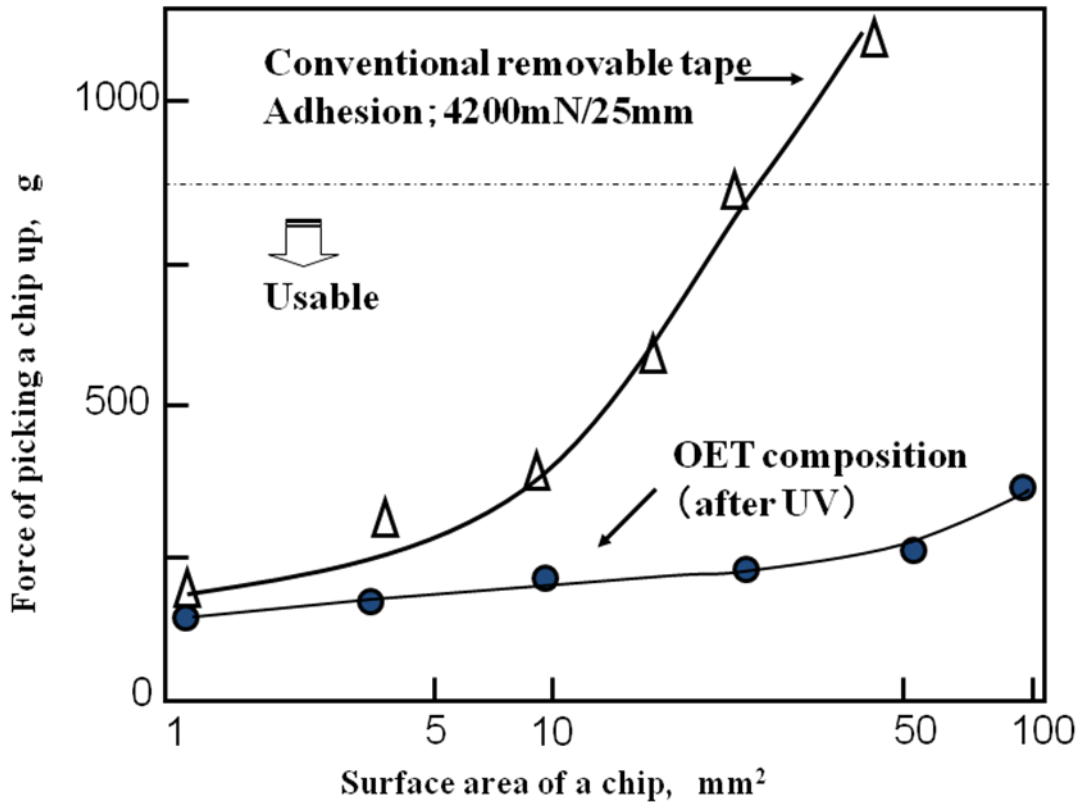
UV exposure: 200mW/cm<sup>2</sup>, 2sec., UV curable monomer content: 0.25×10<sup>-3</sup>mol/g

Before UV
  After UV

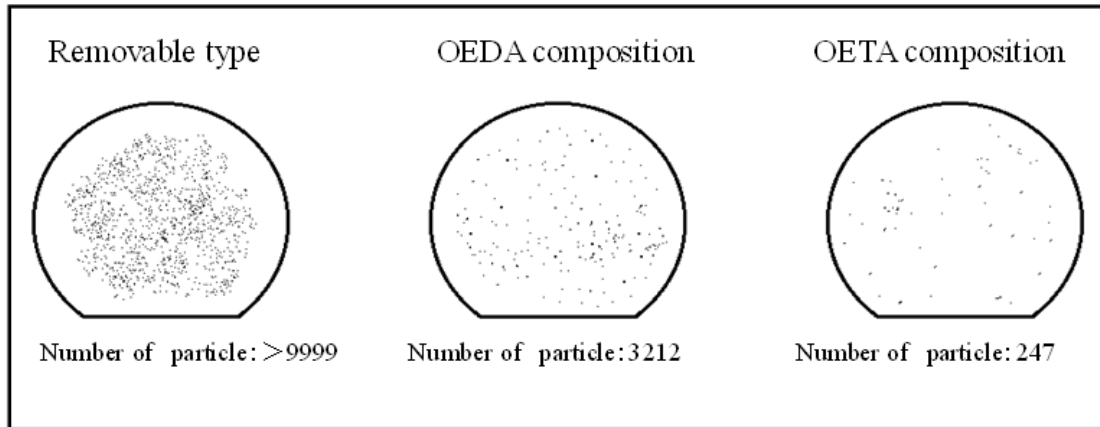


**Fig. 3-3(a) Adhesion level capable of holding chips as a function of chip-surface area in dicing.**

Wafer size :  $\phi$  150 mirror, 350  $\mu$ m thickness    Cutting speed : 100 mm / sec.

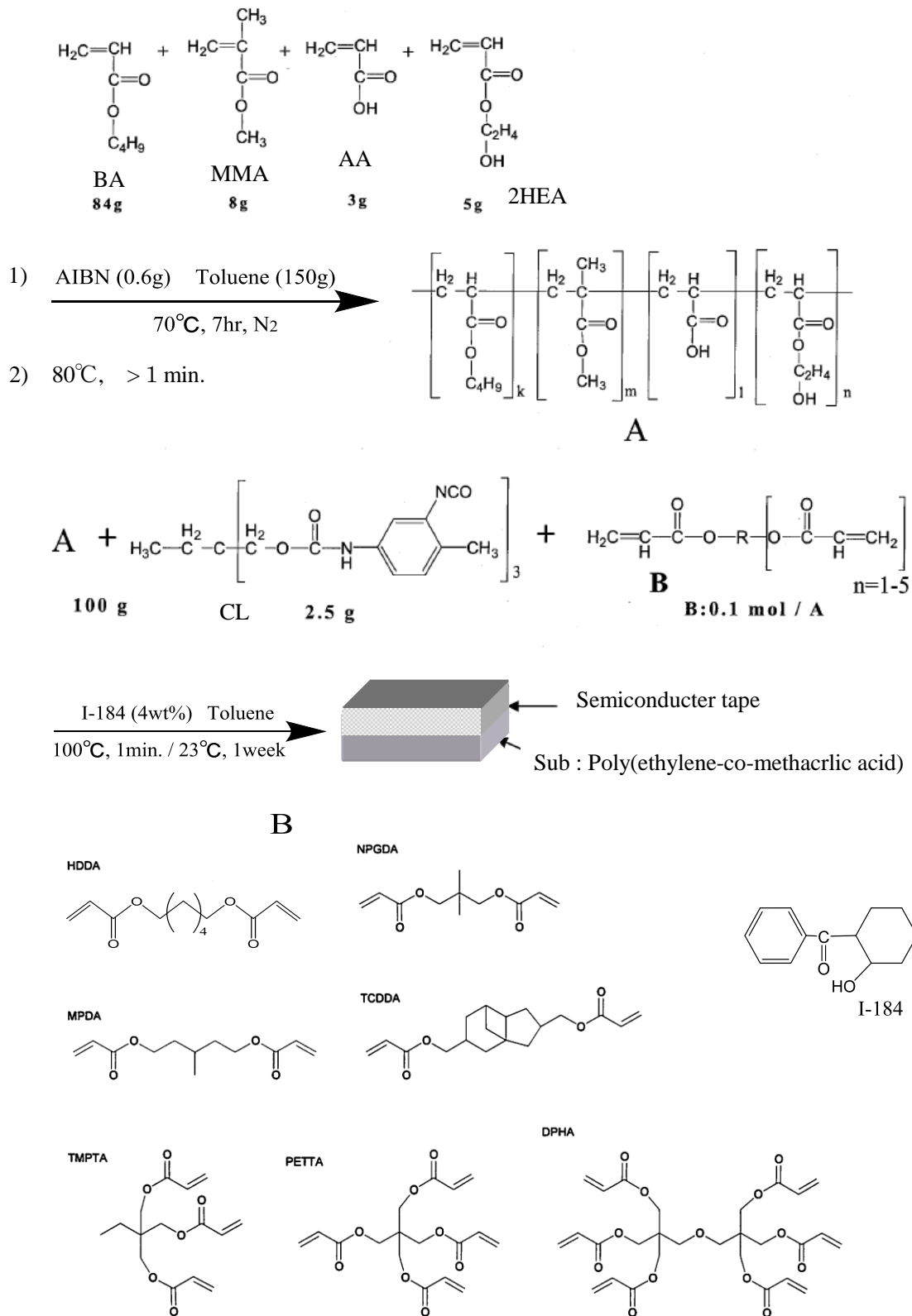


**Fig. 3-3(b) Debondability of dicing tapes**

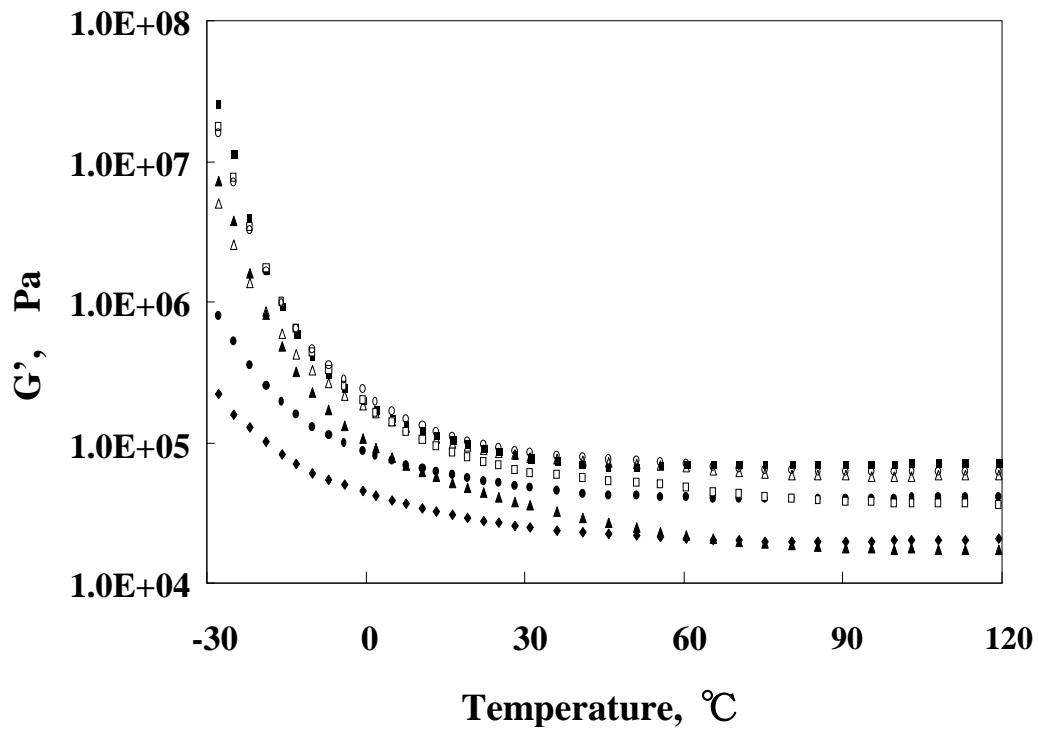


**Fig. 3-4 Surface observation of water contented with dicing tapes.**

**Particles on control wafer : < 40, Particle size : > 0.27  $\mu$  m**



**Fig. 3-5 Structures of acrylic copolymer, UV-curable oligomer and cross-linker.**



**Fig.3-6 The thermograms of the shear storage modulus  $G'$  for adhesives as formulated.**

Added monomer:  $\times$ None,  $\Delta$ HDDA,  $\circ$  MPDA,  $\square$ TCDDA,  $\blacksquare$  NPGDA,  
 $\bullet$ TMPTA,  $\blacklozenge$  PETTA,  $\blacktriangle$ DPHA

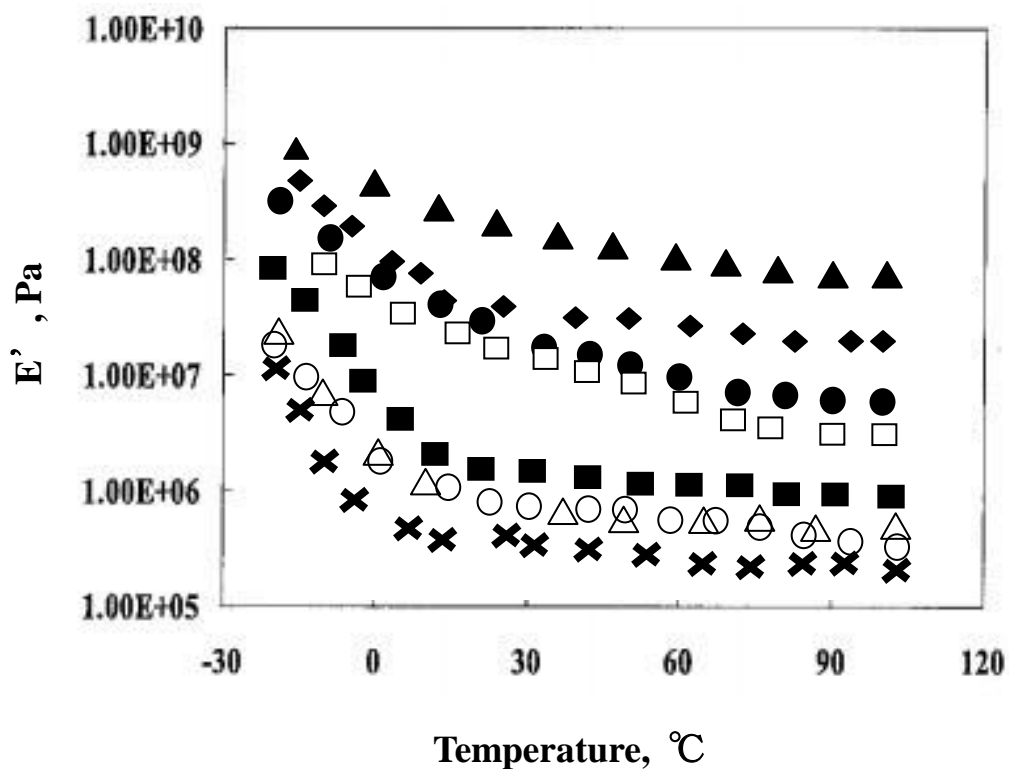
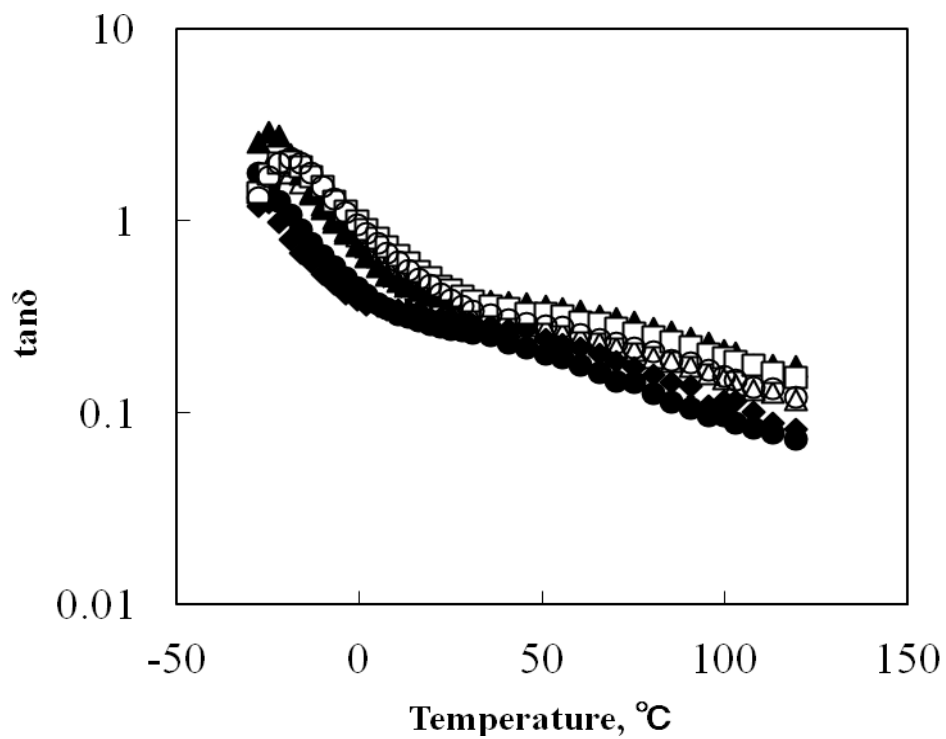
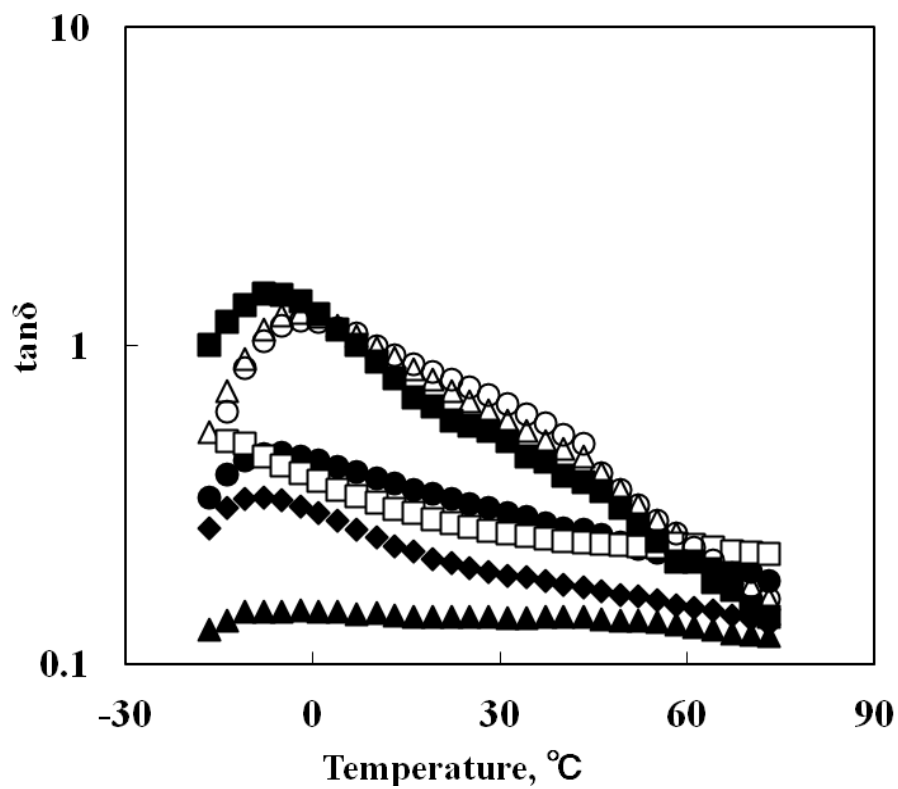


Fig. 3-7 The thermograms of the extension storage modulus ( $E'$ ) for UV-cured adhesives.

Added monomer:  $\times$ None,  $\Delta$ HDDA,  $\circ$ MPDA,  $\square$ TCDDA,  $\blacksquare$ NPGDA,  $\bullet$ TMPTA,  $\blacklozenge$ PETTA,  $\blacktriangle$ DPHA

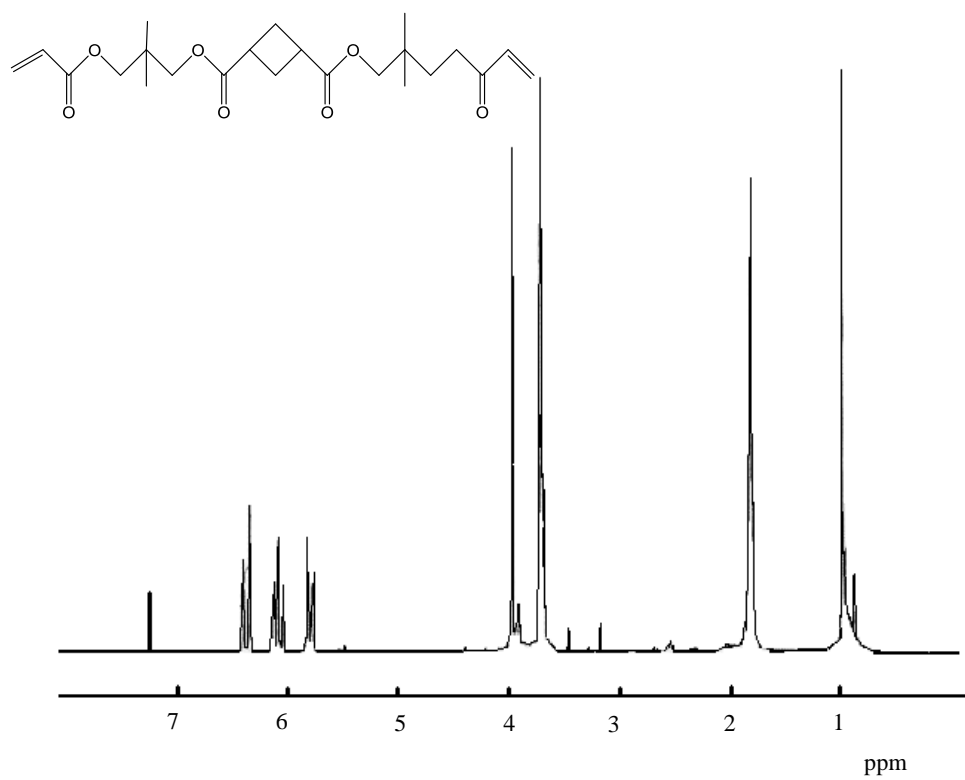


**Fig.3-8** The thermograms of the loss tangent ( $\tan\delta$ ) for adhesives.  
**Added monomer:**  $\times$ None,  $\Delta$ HDDA,  $\circ$ MPDA,  $\square$ TCDDA,  
 $\blacksquare$ NPGDA,  $\bullet$ TMPTA,  $\blacklozenge$ PETTA,  $\blacktriangle$ DPHA

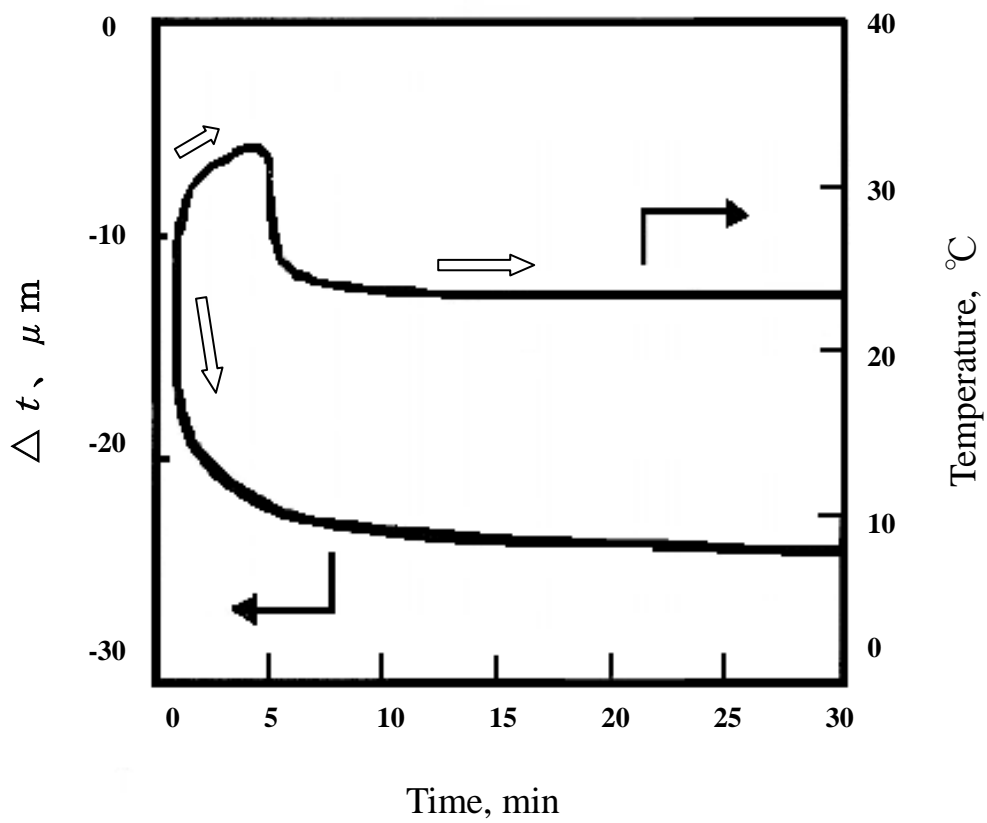


**Fig. 3-9** The thermograms of the loss tangent ( $\tan\delta$ ) for UV- cured adhesives.  
 Added monomer:  $\times$ None,  $\Delta$ HDDA,  $\circ$ MPDA,  $\square$ TCDDA,  $\blacksquare$ NPGDA,  
 $\bullet$ TMPTA,  $\blacklozenge$ PETTA,  $\blacktriangle$ DPHA

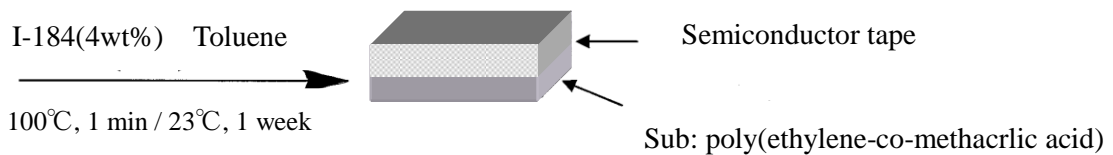
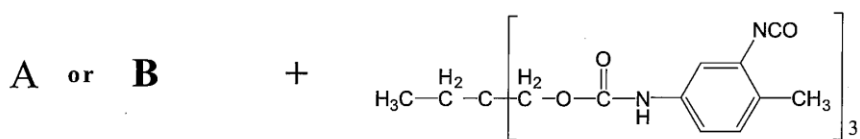
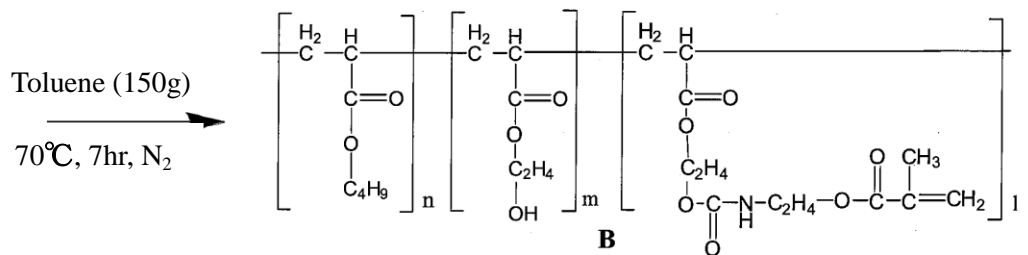
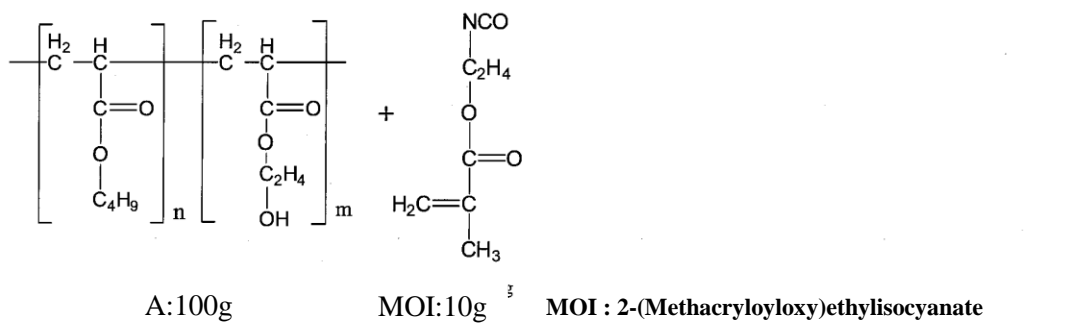
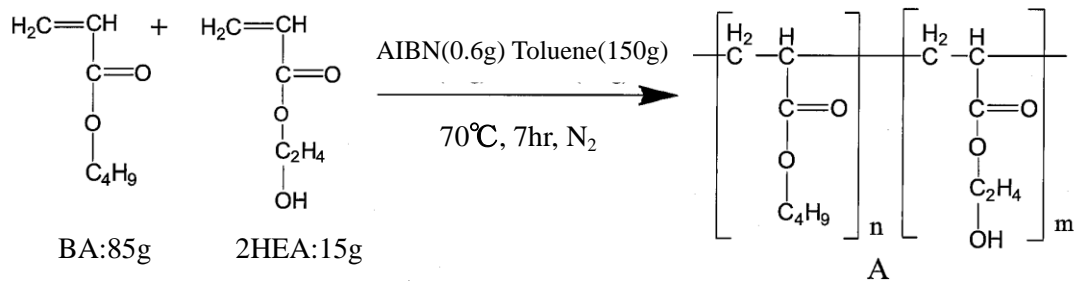




**Fig. 3-10** <sup>1</sup>H NMR spectrum of NPGDA after UV irradiation



**Fig. 3-11 UV curable shrinkage of composition with DPHA**



**Fig. 3-12** Scheme of synthesis of acrylic ester copolymer.

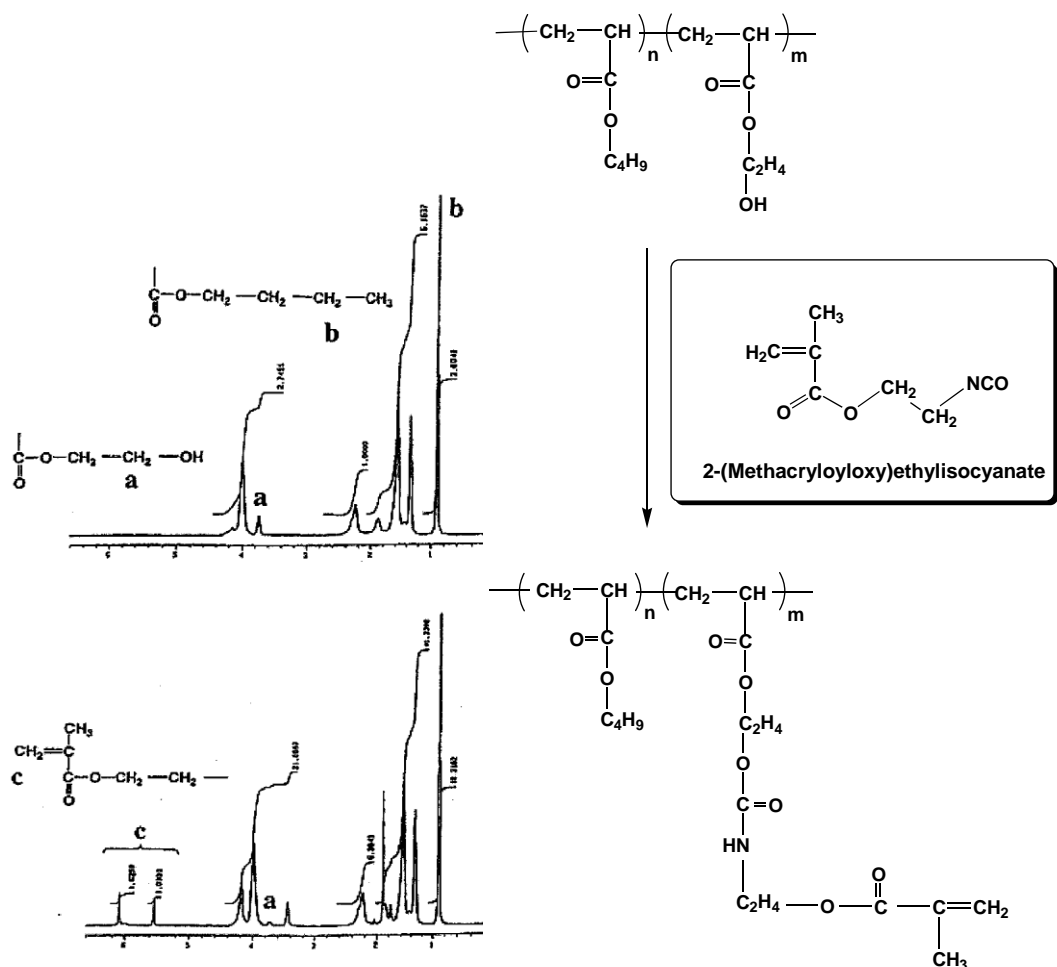
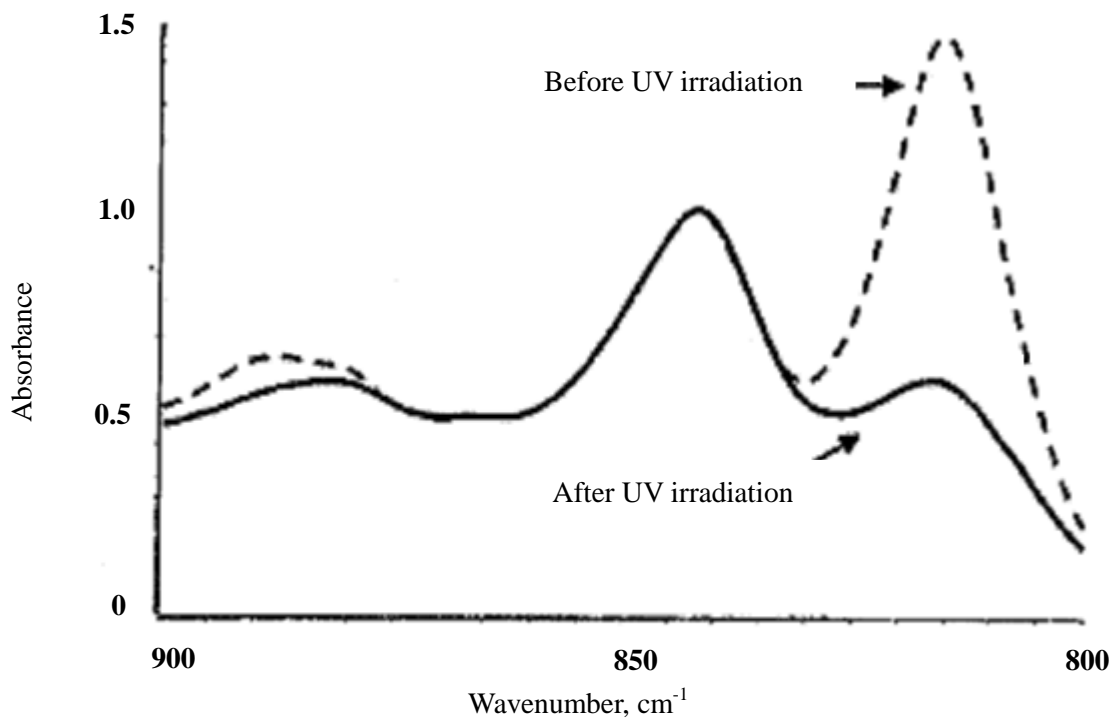
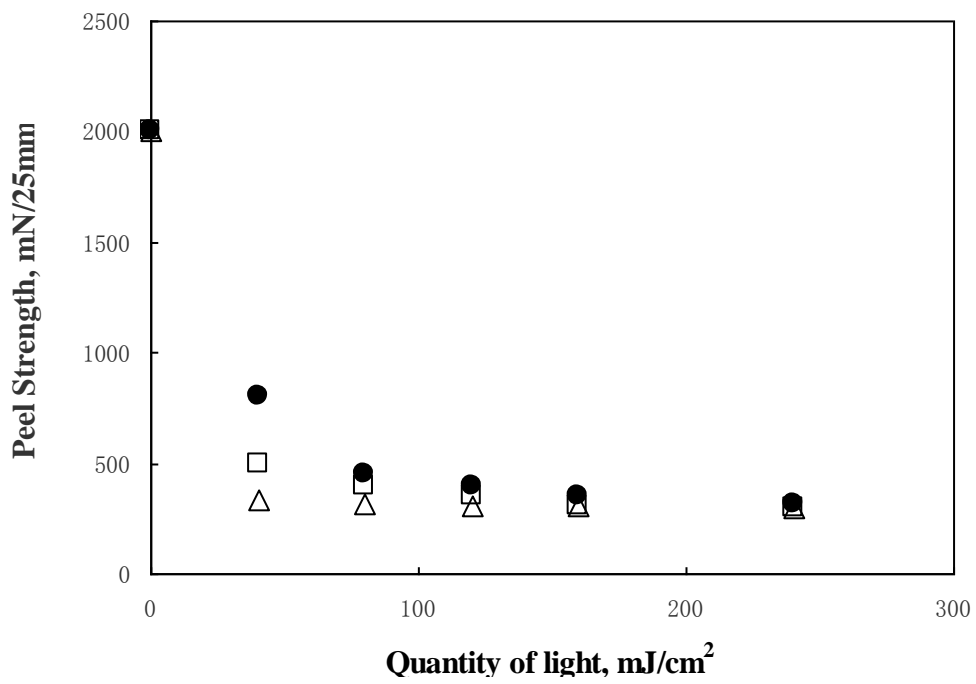


Fig. 3-13  $^1\text{H}$  NMR of UV-cured adhesives.

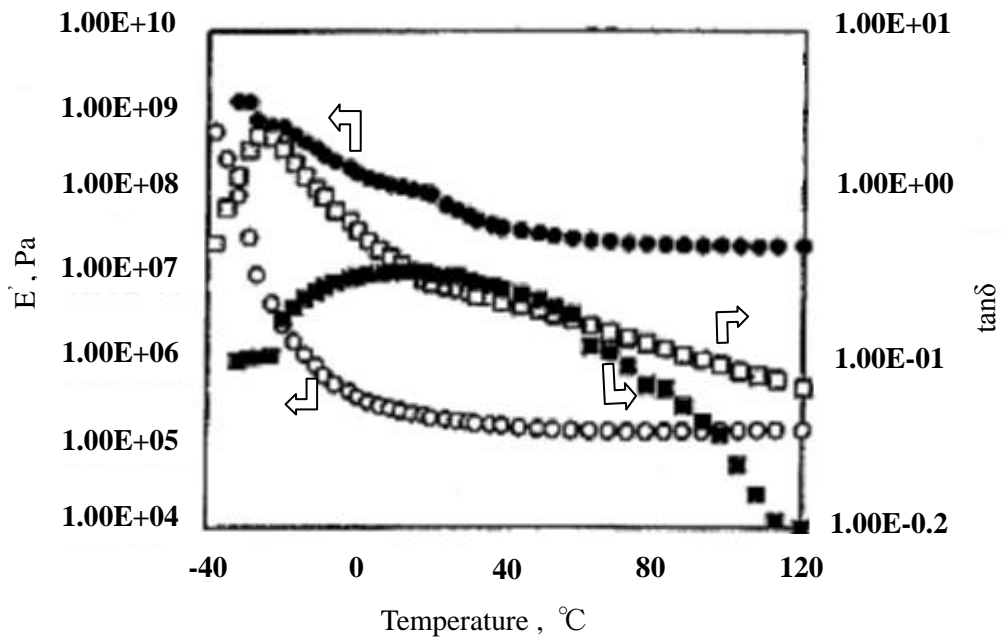


**Fig. 3-14 FT-IR of UV-cured adhesives.**



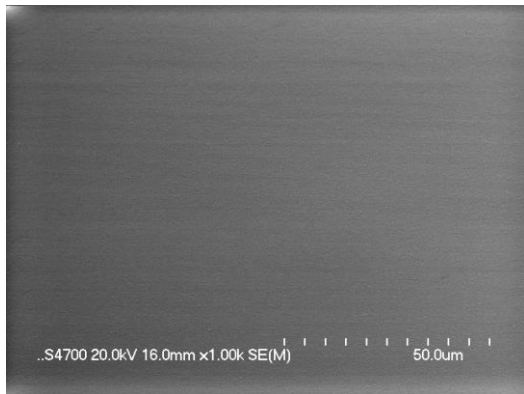
**Fig.3-15 Relationship between peel strength and quantity of light.**

● : 5mW / cm<sup>2</sup>   □ : 40mW / cm<sup>2</sup>   △ : 120mW / cm<sup>2</sup>

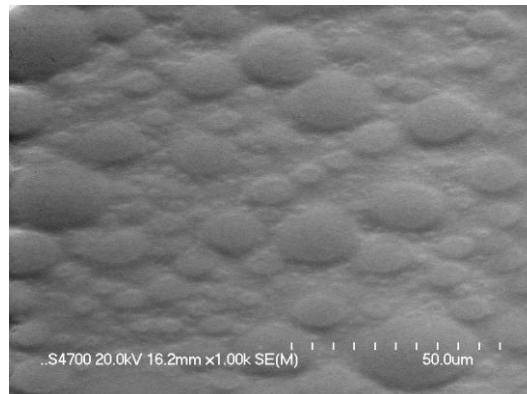


**Fig. 3-16** Temperature dependence of the storage modulus  $E'$  for denatured polymer.

○ : Before UV irradiation  $E'$     ● : After UV irradiation  $E'$   
 □ : Before UV irradiation  $\tan\delta$     ■ : After UV irradiation  $\tan\delta$



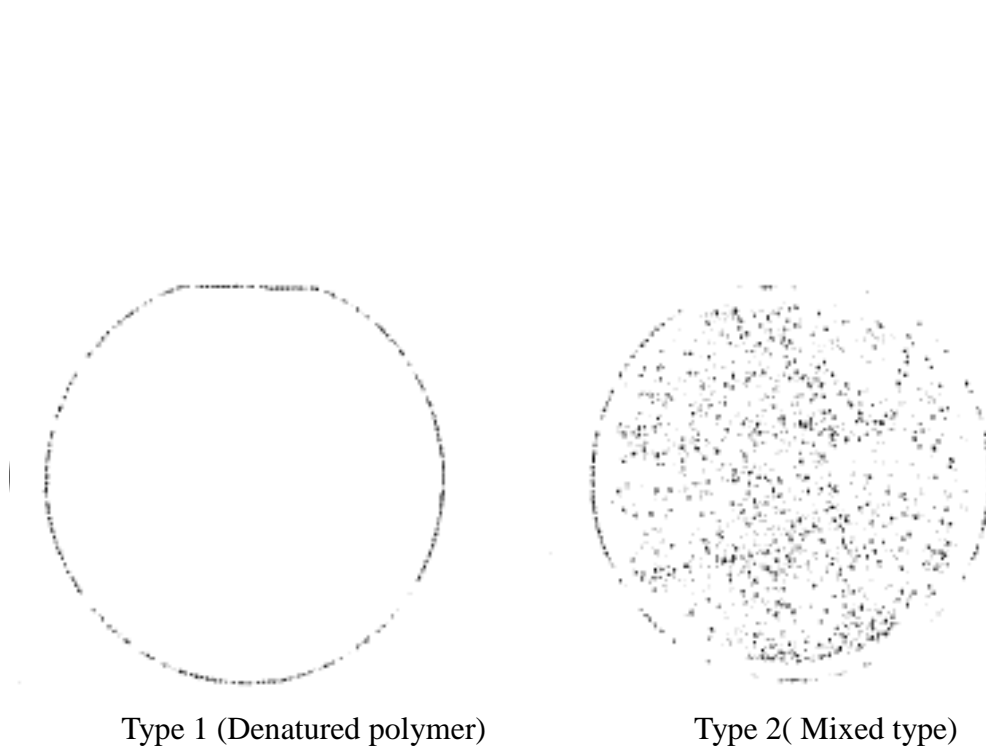
Type (1) Denatured type



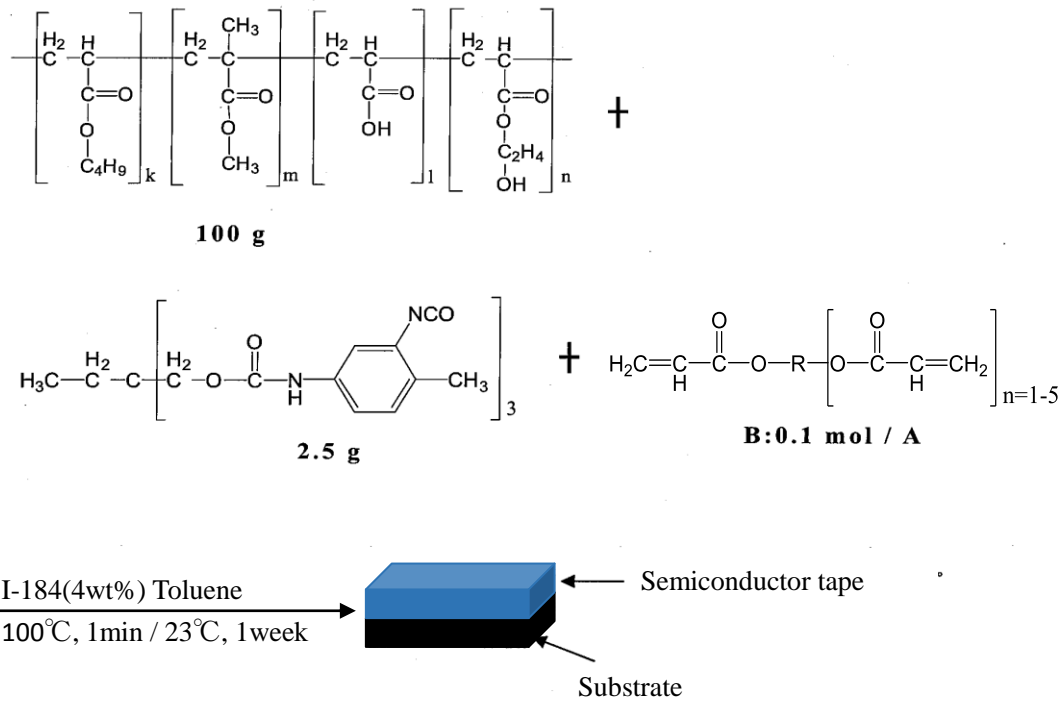
Type (2) Mixed type

**Fig. 3-17 Scanning electron microscope observation of denatured polymer (Type 1) and mixed polymer(Type 2)**

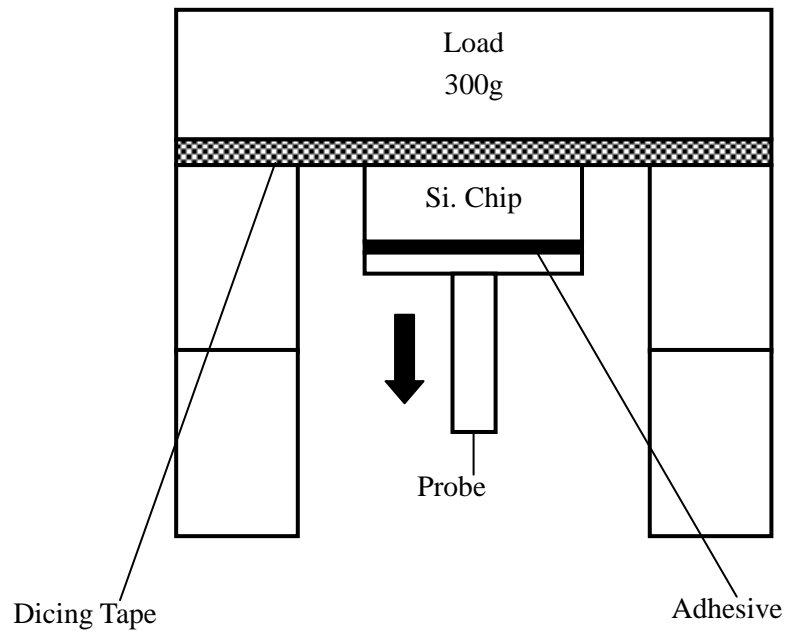




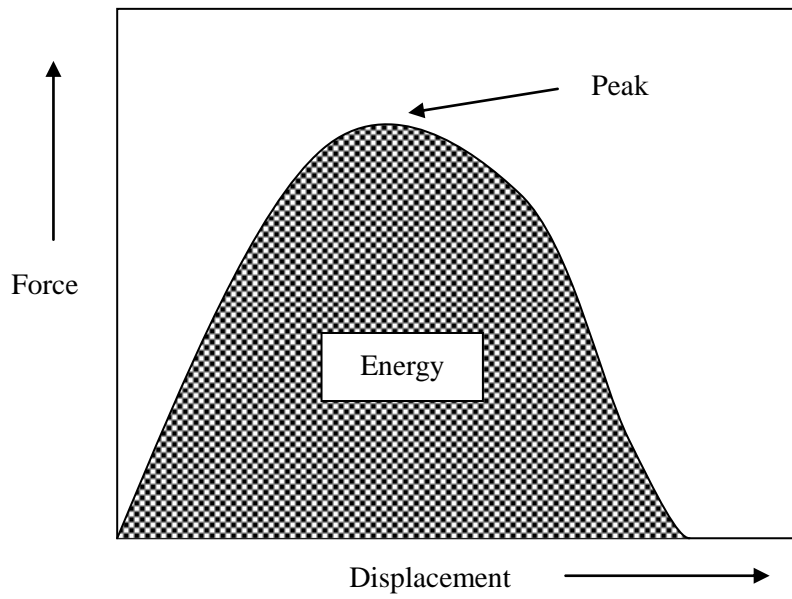
**Fig.3-18 Residual substance measurement of the PSAs' using laser inspection equipment.**



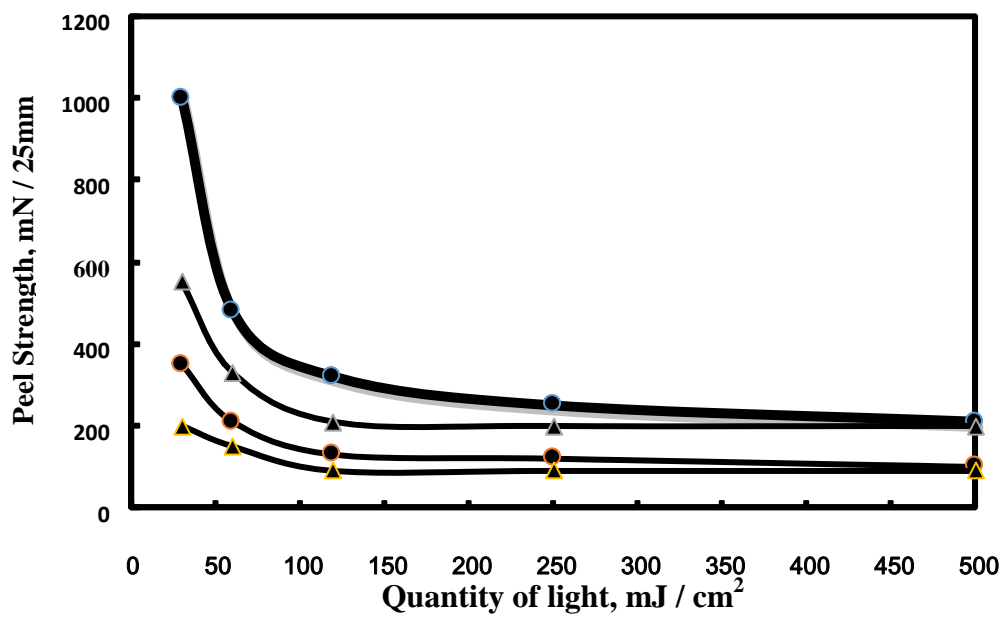
**Fig. 3-19 Scheme of semiconductor tape.**



**Fig. 3-20 Probe tack.**



**Fig. 3-21 Probe tack.**

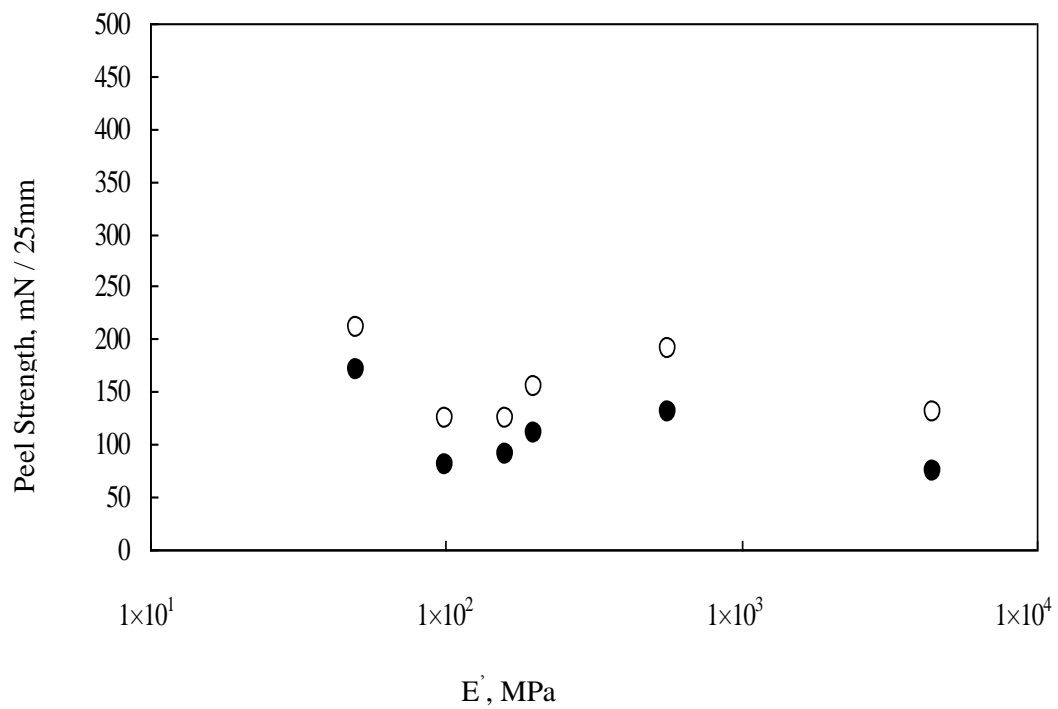


**Fig.3-22 The dependence of quantity of light on peeling force after UV irradiation.**

Face material; PET 50  $\mu$ m.

Adhesives ; TMMTA 0.1 mol and DPHA 0.1 mol composition

- TMMTA 90°peel
- DPHA 90°peel
- ▲ TMMTA 180°peel
- ▲ DPHA 180°peel



**Fig. 3-23 Relationship between storage modulus of face materials and 90°(○) and 180°(●) peel strength force after UV irradiation.**  
**Adhesive composition: DPHA (0.1 mol)**

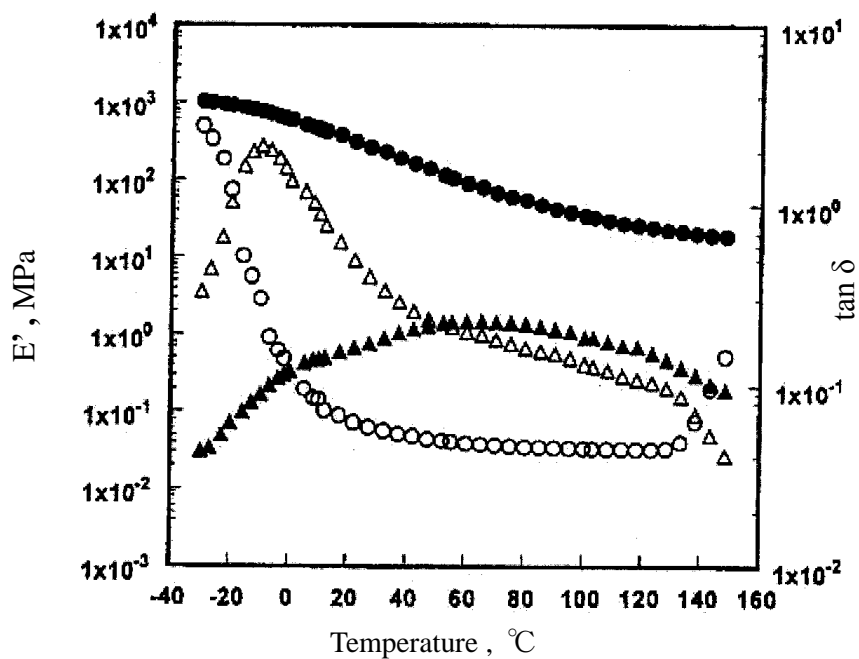
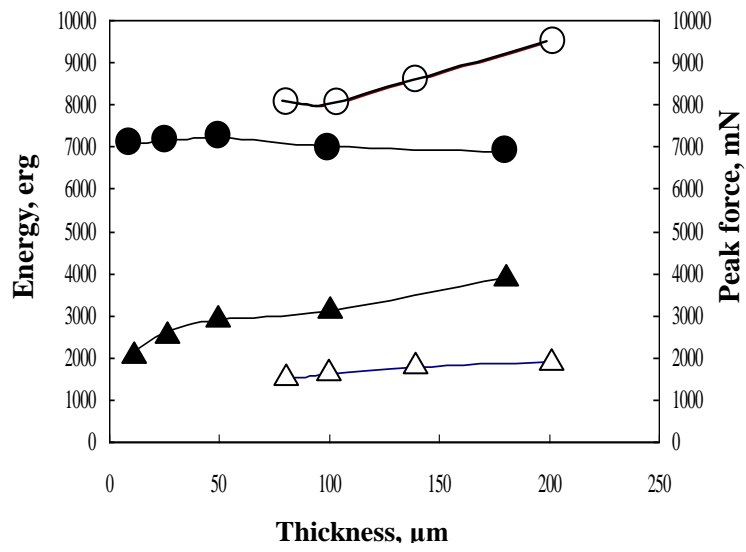
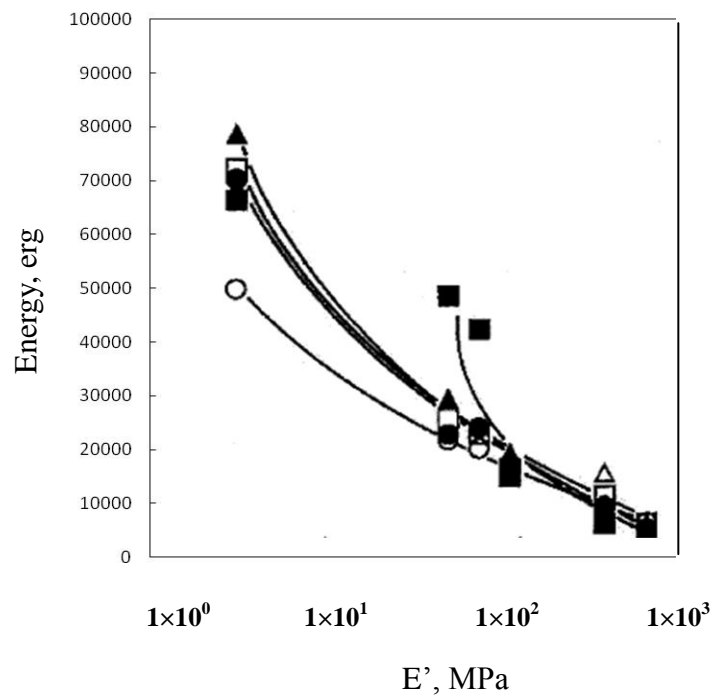


Fig. 3-24 Temperature dependence on the modulus of adhesive (DPHA=0.15 mol).  
 $E'$  ; before ( $\circ$ ) and after ( $\bullet$ ) UV irradiation.  
 $\tan \delta$  ; before ( $\Delta$ ) and after ( $\blacktriangle$ ) UV irradiation.

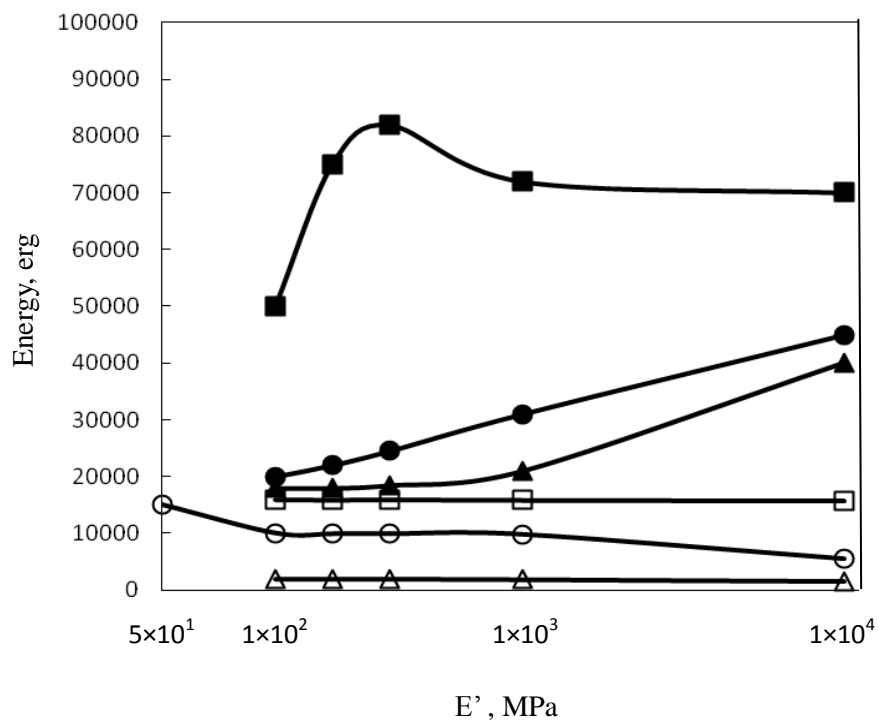


**Fig. 3-25** The dependence of face material thickness on energy and peak force.  
**Adhesive composition: DPHA (0.1mol)**  
**Energy : PET (●), EMAA (○)**  
**Peak force : PET (▲), EMAA (△)**



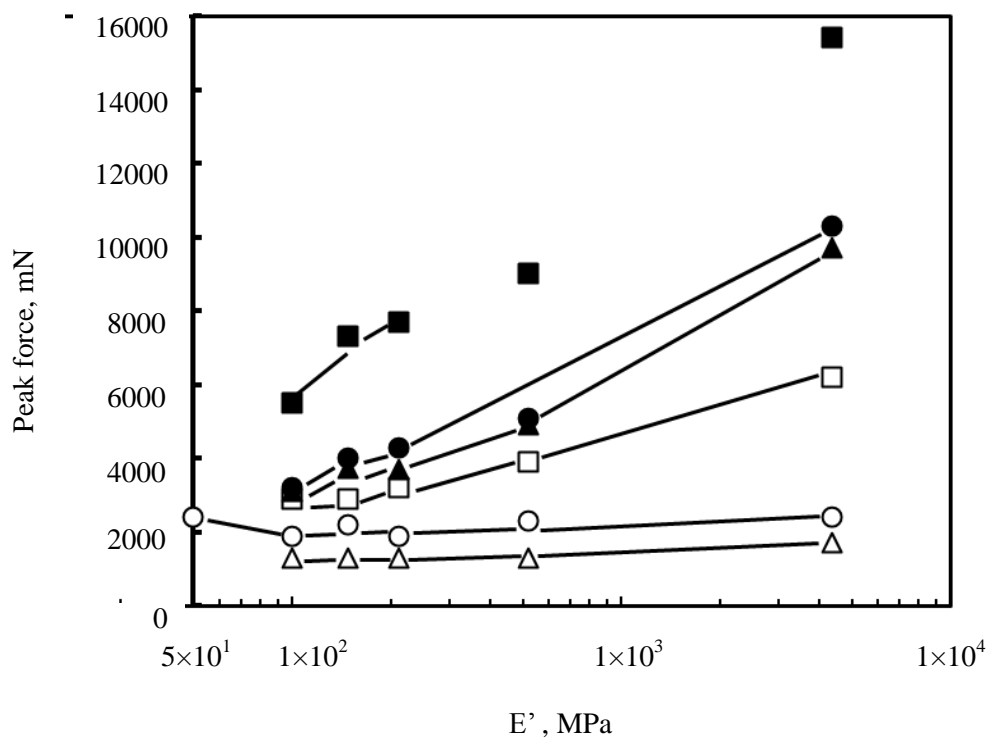


**Fig.3-26** The dependence of the storage modulus of adhesives on energy. Face materials(Thickness : 100  $\mu\text{m}$ ) ; PET(■), L-LDPE(●), EMMA(▲), LDPE(□), EMMA(○), Soft EMMA(△).

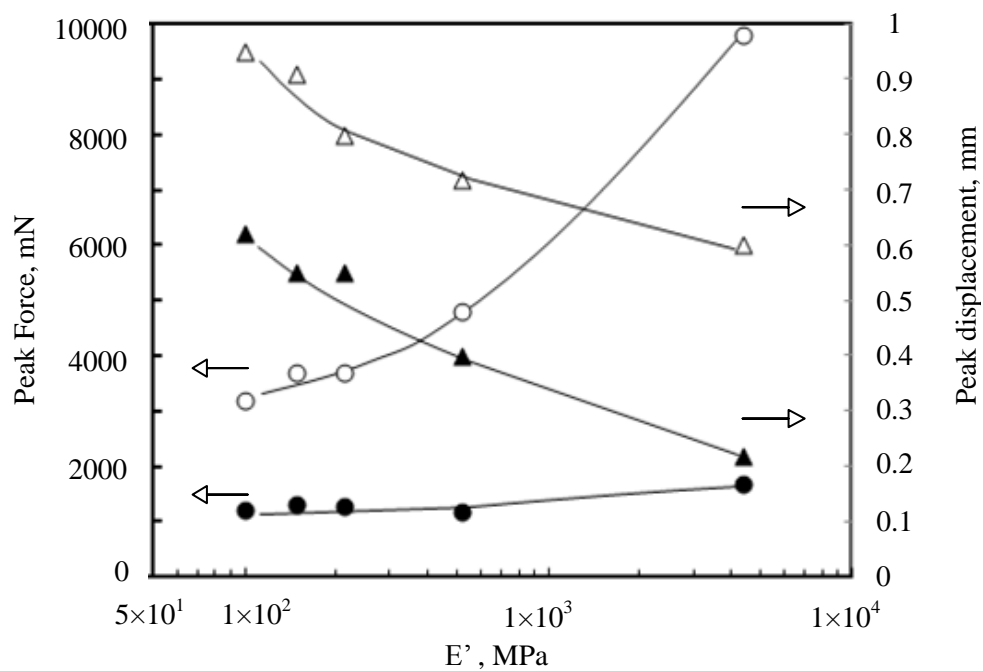


**Fig.3-27** The dependence of the storage modulus of face materials on energy.

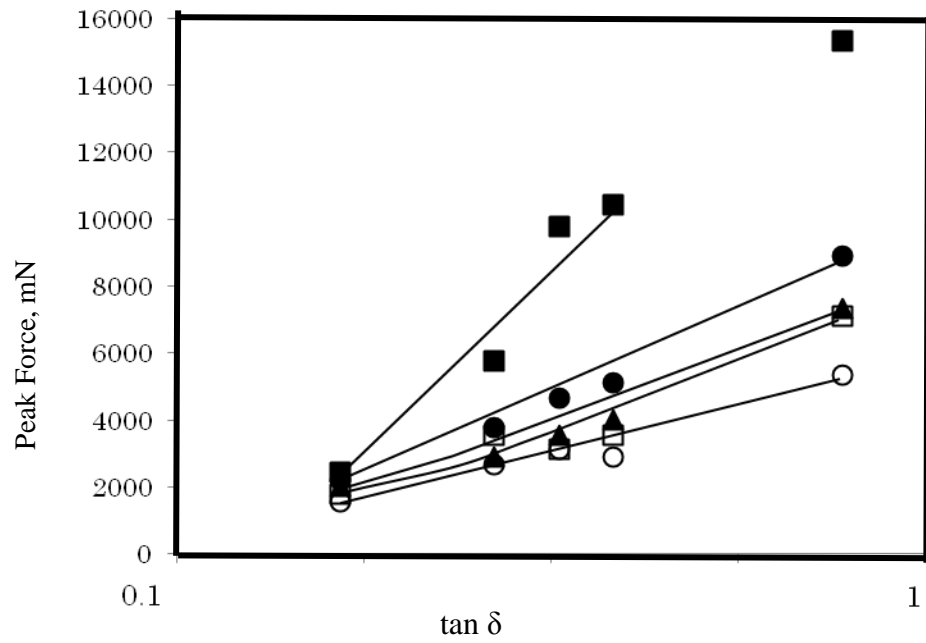
Adhesives ; NPGDA 0.1 mol(■), TMPTA 0.1 mol(●), DPHA0.05 mol(▲),  
 TMMTA 0.1 mol(□), DPHA 0.1 mol(○), DPHA 0.15 mol(△).



**Fig. 3-28** The dependence of the storage modulus of face materials on peak force  
 Adhesives ; NPGDA 0.1 mol (■), TMPTA 0.1 mol (●),  
 DPHA 0.05 mol (▲), TMMTA 0.1 mol (□), DPHA  
 0.1 mol (○), DPHA 0.15 mol (△)



**Fig. 3-29** The dependence of the storage modulus of face materials on peak force and peak displacement.  
 Adhesives : DPHA composition.  
 Peak force : 0.05 mol (○), 0.15 mol (●)  
 Peak displacement : 0.05 mol (△), 0.15 mol (▲)



**Fig. 3-30** The dependence of  $\tan \delta$  of adhesives on peak force. Face materials (Thickness ; 100  $\mu\text{m}$ ) ; PET(■), L-LDPE(●), EMAA(▲), LDPE(□), EMMA(○)

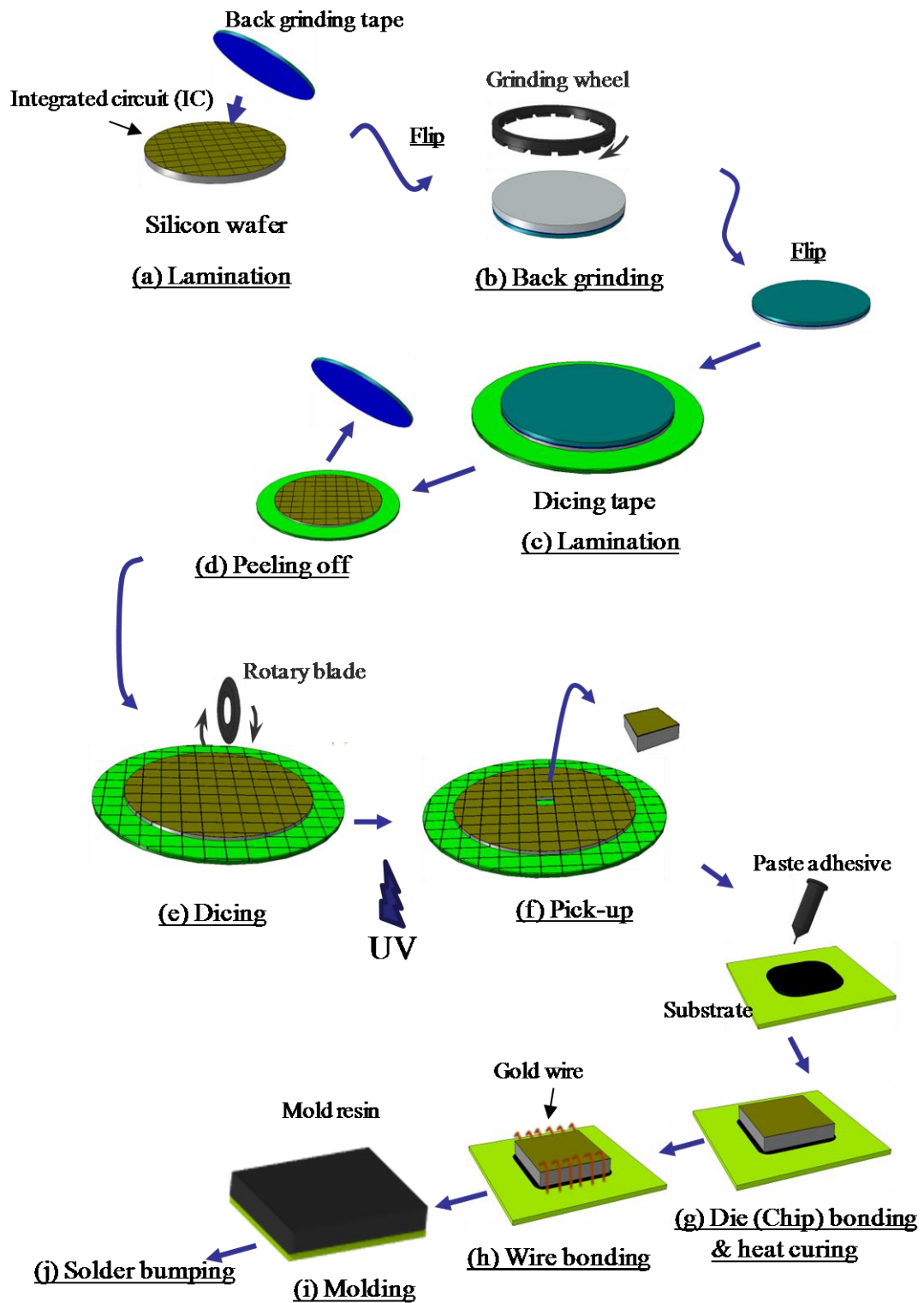


Fig. 3-31 A new semiconductor fabrication process with the UV curable dicing tape. (example:Ball grid array)

## 第4章 半導体集積回路の高密度実装用粘接着テープの開発

### 4.1 はじめに

急激に普及するモバイル電子機器は、多くの機能が搭載されているにも関わらず外見は小型を保っていて軽量である。そのトレンドは更に進み、機器の中に組み込まれる部品や電子デバイスも必然的に小型軽量化する。よって、モジュール基板の半導体パッケージは最小容積となるように設計される（CSP: Chip scale package）。その小さくなる半導体パッケージに多種多様な集積回路を詰め込んで電子機器を多機能化するには、ICチップを極限まで薄くして多段積層する三次元高密度実装（Stacked CSP）の達成が不可欠となり技術革新が求められる。

シリコンウェハの厚さが 300  $\mu\text{m}$  程度と比較的厚い場合は、ダイシングテープを全自動テープラミネーターで貼付することは容易で、かつダイシング後の IC チップが 10 mm  $\times$  10 mm の大サイズでも従来のペースト状熱硬化型エポキシ接着剤（本稿ではエポキシオリゴマーと称す）の粘度や塗布方式を工夫することで 2~3 枚の積層は達成できる。デスクトップ用パソコンなどはモジュール基盤が大きいためシリコンウェハの極薄化はあまり求められないが、携帯電子機器に内蔵のデバイスはできるだけ“小さく・薄く”が開発のターゲットとされる。三次元高密度実装が必要とされる背景には、シリコンウェハを半導体として機能するほぼ極限の厚み（30  $\mu\text{m}$  内外）近傍まで裏面研削して、ダイシング済み IC チップを規定容積のパッケージに多く詰めこむことが必要となる。

回路基板の銅パットに 10 枚以上の上記極薄 IC チップを連続かつ高速で多段積層するには、紫外線硬化型ダイシングテープと従来のペースト状エポキシオリゴマーの組合せだけでは限界がある。例えば、本論文第 3 章で実用化を果たした紫外線で粘着性を著しく低下させてシリコンウェハと粘着剤界面で剥離する方式では、チップの極薄化と高速剥離を進めた場合に IC チップの破損が増してしまう。

また一方、IC チップと回路基板の接合に常用されるエポキシオリゴマーの塗布は、一般にマイクロシリンジ吐出方式であるが、IC チップの多段化に不向きなことが顕在化している<sup>1)</sup>。つまり Fig. 4-1 に示すように、回路基板との接合や IC チップ同士の接合において、ペーストのはみ出しや端部への巻き上がり、更には積層された IC チップの傾斜などによる現象が発生して、導通用微細金線による精確な接合ができない問題が生じる。

そこでこれら従来方式の課題解決策として、第 3 章で詳述した紫外線硬化型ダイシングテープに接着機能を付与・兼備することを発想し、具体化を試みた。まず半導体ウェハをダイシングしたのちに紫外線照射して IC チップをピックアップする。その際に、フィル

ム基材から粘着層が全面剥離するようにする。そしてその状態で移送して回路基板に載置・仮固定し、所定の加熱で硬化させて被着体と強固に接合させる。このようなプロセスに使用できる粘接着テープを開発するためには、解決すべき大きな技術的要素が二つある。その一つは、紫外線硬化反応と加熱硬化反応をそれぞれ独立させて2段階に制御可能な組成に設計することである。もう一つは、界面剥離が起こる箇所を従来のシリコン裏面と粘着剤との界面から、粘着剤と基材界面に変更することである。補足すると、前者では組成物にエポキシオリゴマーを追加するが、紫外線照射でエポキシ硬化反応が進行しないことが必要である。そして後者では、第3章の場合と剥離界面が変わり、シリコン裏面と粘着剤は常に全面密着していることが重要となる。一般に粘着剤と基材の界面剥離は不良モードと見なされるが、そのモードを逆に利用して、1品種のテープでダイシングとダイボンディングの両機能を併せ持つ高付加価値材料を創製することが本章の目的である。

4.2 項では、紫外線硬化型ダイシングテープの基本的な構成であるアクリル酸エステル共重合体と紫外線硬化型モノマーに、各種エポキシオリゴマーならび代表的な潜在性硬化剤<sup>2)</sup>を配合して基本的特性を確認する。そして、ピックアップ時にICチップ / 粘接着剤 / 基材の界面剥離挙動を観察して、フルオートダイボンダーで位置精度良く安定して剥離する基材を探索する。シリコンチップに実質100%同一サイズで転着した粘接着剤が、直接リードフレームに載置され、所定の加熱条件で硬化し接着剤化するのと、紫外線と熱で別々の硬化反応が進行することを実証する。

4.3 項では、前述の探索実験に基づき、アクリル酸エステル共重合体と紫外線硬化型モノマーならびエポキシオリゴマーからなる配合物に関して、紫外線硬化型モノマー(NPGDA、TMPTA、DPHA、TCDDA)の官能基数や化学構造がStacked CSPの性能に及ぼす影響について検討する。

また、実用特性<sup>3)</sup>である機械的特性や吸湿性を測定してパッケージ信頼性を考察する。

4.4 項では、前章で特異的な紫外線硬化型モノマーとして検討したDPHAに注目して、硬化反応や界面挙動を考察する。プリント回路や銅フレームに接合することを想定して、ICチップ付き粘接着剤<sup>4)</sup>を加熱硬化してモデル銅箔に接着させ、XPS測定に基づいて接着界面における化学結合の分布状態と接着力発現のメカニズムを考察する。

4.5 項では、各種材料のレオロジーと異種材料間の界面相互作用を考慮し、ダイシング機能に加えて加熱接合の機能を兼備する新たな粘接着テープを完成させる。さらに、モバイル電子機器に搭載される半導体の三次元高密度実装で実用化を果たす。



## 4.2 紫外線/熱併用型粘接着剤の検討

### 4.2.1 実験

#### ・試料

アクリル酸エステルモノマーとして BA、2HEA、GMA を蒸留精製して用いた。重合開始剤は AIBN を用いて、所定の重合条件で Fig. 4-2(a)に示すようなアクリル酸エステル共重合体を得た。熱硬化性成分のエポキシオリゴマーは Fig. 4-2(b)に示すビスフェノール型グリシジルエーテル(#828 :  $M_w = 380$ 、#1055 :  $M_w = 1600$ )とオルソクレゾールノボラック型エポキシオリゴマー(#104S :  $M_w = 400$ )を用いた。潜在性硬化剤は Fig. 4-2(b)に示すジシアンジアミド(DICY)、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール(2PHZ)、2-ブテニルテトラメチレンスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート (CP・66)、アジピン酸ジヒドラジド(ADH)を用いた。紫外線硬化型モノマーは DPHA を、また、光開始剤は I-184 をそれぞれ用いた。共重合用モノマー以外のこれらの原料は市販品をそのまま使用した。

アクリル酸エステル共重合体は以下のように合成した。BA 51.2 g (0.4 mol)、HEA 11.6 g (0.1 mol)を蒸留精製した酢酸エチル 200 ml に溶解させ、重合開始剤 AIBN 0.08 g (全モノマー量に対して 0.1 mol%)を添加後、窒素雰囲気中 70°C 8 時間、重合して得た(共重合体 A, GPC :  $M_w = 8.0 \times 10^5$ , PSt 換算)。また、BA 51.2 g (0.4 mol)、HEA 11.60 g (0.1 mol)、GMA 14.2 g (0.1mol)からの共重合体も同様に合成した(共重合体 B, GPC :  $M_w = 6.5 \times 10^5$ , PSt 換算)。次いで、アクリル酸エステル共重合体 20 重量部にエポキシオリゴマーを 70 重量部(硬化剤 1.0 当量含有)、DPHA 10 重量部(I-184 を 3 重量部含有)を全て固形換算で混合した配合物をリリースライナーに塗布し、90°C で 3 分間乾燥後、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の LDPE フィルムと貼り合せて作製した。配合物の厚みは乾燥状態で全て 20  $\mu\text{m}$  に調整した。

IC チップのモデルサンプルは 350  $\mu\text{m}$  の厚みに研削されたシリコンミラーウェハに配合物面を貼付した後、約 35  $\mu\text{m}$  幅のブレードを装着したダイシング装置を用いてカットスピード 100 mm / min でフルカットして作製した。ダイシング前の紫外線照射は RAD-2000 を用いて LDPE 面より照度 340 mW /  $\text{cm}^2$ 、光量 155 mJ /  $\text{cm}^2$  の条件で照射した。

#### ・測定および評価方法

アクリル酸エステル共重合体と紫外線硬化型モノマーならびエポキシオリゴマーの相溶性は室温下において目視および指触判定で評価した。粘着力は JIS Z0237 に準拠して 180 度ピール法で行った。LDPE に前記配合物をラミネートして鏡面処理 SUS 板に荷

重 2 kg で貼付したのち、引張試験機を用いて引張速度 300 mm / min で測定した。なお、フィルム基材の表面張力は JIS K6768 ぬれ張力試験に則って測定した。PET、LDPE、PP などは市販品をそのまま使用した。またテープの引張強度は硬化後の試料(幅 10 mm、長さ 150 mm)を同一試験機に装着し引張速度 200 mm / min で測定した。紫外線照射前後の試料の貯蔵粘弾率  $G'$  はレオメトリック・サイエンティフィック社製の動的粘弾性測定装置 RDA を用いて、周波数 11 Hz で 0 ~ 100°C 付近まで測定した。また、紫外線照射後に 160°C 60 分加熱硬化した試料の引張貯蔵弾性率  $E'$  は同じく RDA を用いて、周波数 11 Hz、昇温速度 30°C / min で 0 ~ 250°C の範囲を測定した。なお、紫外線照射前後の  $E'$  は測定値の剪断弾性率  $G'$  から、 $E' = 3G'$  換算式により算出した。

紫外線照射並びにダイシングされた 2 mm × 2 mm (2 mm 角と略す)の配合物付き IC チップを、マニュアルボンダを用いてコレット荷重 100 g / 2 mm 角となるよう設定し、100°C / 1 秒間の圧着条件で鋼板(JIS 4100P、30 mm 角、厚さ 300  $\mu$ m)に貼付した。その後 160°C のオープンで 60 分間加熱硬化させてから、Fig. 4-3 に示す横型荷重測定機を用いて 23°C / 50%RH の環境下、12 mm / min の速度で剪断強度を測定した。なお、熱時剪断強度はテーブル温度を 250°C に設定し 30 秒放置後に測定した。

紫外線硬化した IC チップ付き配合物を基材から剥離する際の力は、プッシュプルゲージの先端にニードルを一本装着して基材側から垂直方向に押し上げて測定した。IC チップ一個が基材から剥離する際の最大値をピックアップ力 (g) とした。

#### 4.2.2 結果及び考察

##### ・エポキシオリゴマーとフィルム基材の探索

アクリル酸エステル共重合体 A あるいは B に各種エポキシオリゴマーを配合したときの相溶性並びに配合物の造膜性、更には粘着剤としての基本性能である常温でのタックと凝集力について調べた結果を Table 4-1 に示す。なお、全ての配合物に紫外線硬化型モノマー-DPHA を 10 重量部添加した。液状低分子エポキシオリゴマー (#828)を配合した場合には相溶性、指触タックが良好であるが、流動性が高くて皮膜にならなかった。一方、高融点エポキシオリゴマー (#1055)を配合した場合には、タックが発現しなかった。両エポキシオリゴマーを併用して配合すると、検討した物性はすべて改善された。エポキシオリゴマーとして代表的なノボラック型 (#104S)については#1055と同様の結果であった。

アクリル酸エステル共重合体については、エポキシオリゴマーを単一で配合した場合、有意差は認められないが、混合添加系では GMA を骨格に有する共重合体 B が相溶性、

造膜性とも向上した。更にノボラックオリゴマーを混合添加すると、より高い凝集力が得られた。これらの結果より、以下の実験ではノボラックオリゴマーを混合添加する系について検討した。次に、Fig. 4-2(b)に示す潜在性熱硬化剤について熱硬化処理前の安定性を検討した。Table 4-2 は共重合体 B (20 重量部)に 2 成分エポキシオリゴマー (#828 / #1055 : 30 / 40 重量部)および潜在性硬化剤を所定量配合した試料について 40℃、72 時間の促進試験をしたときの粘着力(180°ピール法)の保持率である。CP-66、2PHZ、DICY、DICY / 2PHZ 併用系が 100%であるが、ADH 配合物は 30%に低下した。この結果より、ADH 配合物では熱硬化処理以前に室温化でも反応が進行することが明らかになった。本研究では、配合物層がフィルム基材から IC チップとほぼ同一サイズで確実に剥離することが必須要件である。Table 4-3 に基材の表面張力とピックアップ力を調べた結果を示す。表面エネルギーが 30 mN/m の LDPE を基材としたテープでは、610 g / 5 mm 角のピックアップ力を示した。これは第 3 章 2-2 で述べたフルオートダイボンダーでのピックアップ可能域、すなわち 800 g / 5 mm 角以下の条件を満たしていた。PP も剥離できたが本研究では純度が安定している LDPE を標準基材として用いることとした。表面エネルギーが高い EMAA や PET フィルムでは配合物が密着して剥離できなかった。なお、シリコン (ミラー) の表面エネルギーは 45 mN/m で、配合物の表面エネルギー (紫外線照射前、照射後) の 44 mN/m、45 mN/m と同程度であり、配合物は強固に密着して剥離不能であった。配合物がシリコンとは剥がれず、フィルム基材との界面で易剥離する材料設計の目的を達成した。

#### ・ダイシングとピックアップ性能

アクリル酸エステル共重合体 B (20 重量部) / DPHA (10 重量部) / エポキシオリゴマー (#828 / #1055 / #104S : 30 / 30 / 10 重量部) / CP-66 (1.8 重量部) の化合物を用いてダイシングされた IC チップの断面写真を Fig. 4-4 に示す。紫外線照射前にダイシングした場合には、数時間後に IC チップ間隔が狭小化し接触してしまう現象が認められただけでなく、フルカットされた配合物が再付着している (Fig. 4-4(a) 矢印部)。これは化合物の弾性率が低いことに起因していると考えられる。一方、紫外線硬化後にダイシングすると使用したプレートの幅 (35  $\mu$ m) を維持でき、Fig. 4-4(b) のように配合物の再付着も発生しなかった。紫外線硬化で配合物の弾性率が増大したと思われる。また、配合物の弾性率は高いほど、ダイシング時の IC チップ損傷を低減できるとの報告がある<sup>5)</sup>。ダイシングされた個々の IC チップは、次工程で突き上げ用ニードルと吸着コレットで垂直方向にテープからピックアップされる。Fig. 4-4(a) に示すように、配合物が再付着する場

合には IC チップ同士が接触し破損する。従って、Fig. 4-4(b)のように、ダイシング前に紫外線照射でプレキュアして半硬化状態にしておくことが望ましい。ここで使用した基材 LDPE の表面張力は 30 mN/m であり、IC チップをピックアップすると基材と配合物の界面で剥離し、IC チップと略同一面積の配合物が IC チップ裏面に均一に転着していることを確認した。その概略を Fig. 4-5 に示す。

#### ・エポキシオリゴマーと接着性能

試料を 160°C から 200°C までの範囲で各 60 分加熱硬化させた後に 250°C のホットプレート上に置いて剪断強度を測定した。結果を Fig. 4-6 に示す。2 種類のビスフェノール A タイプを配合した系 (#828 / #1055 = 30 / 40) と、ノボラック型を加えた系 (#828 / #1055 / #104S = 30 / 30 / 10) はともに硬化温度が上昇すると 250°C での剪断強度が高くなった。また後者は前者に比べて、160°C から 200°C の範囲で高い剪断強度が得られ、180°C 付近では約 2 倍の強度を示した。ノボラック型エポキシオリゴマーは多官能のために、その加熱硬化物は架橋密度が高く、剪断時の変形仕事量が大きくなっていると考えられる。高温で硬化するほど高い剪断強度が得られ、半導体実装工程上は有利と判断されるが、200°C 付近で鋼板と IC チップの接合試験片に反りが観察された。これは異種材料の線膨張の違いに起因していると考えられる。高い剪断強度が得られたノボラック型エポキシオリゴマー配合物 (#828 / #1055 / #104S = 30 / 30 / 10) に、各種潜在性硬化剤を所定量添加して 160°C / 60 min で加熱硬化した。

3 種類の熱硬化剤を単一および併用して混合した硬化物について、23°C で測定した剪断強度、85°C、85%RH に 168 時間放置して促進熱湿処理したのちに測定した剪断強度および、良溶媒であるメチルエチルケトン (MEK) に室温で 12 時間浸漬後に測定した膨潤度を Fig. 4-7 に示す。剪断強度の値は、促進熱湿処理の前後とも DICY / 2PHZ > CP-66 > DICY > 2PHZ の順となった。また、膨潤度は DICY > 2PHZ > DICY / 2PHZ > CP-66 の順に小さい値を示した。共重合体 B に DICY を用いると大きな膨潤度を示したが、これは嵩高い分子構造に起因して架橋点間分子量が大きくなったことが原因であると考えられる。そこで、DICY に 2PHZ を併用すると、促進熱湿処理後の剪断強度が高かつ膨潤度も低くなった。架橋点間分子量の大きな構造体中において、硬化の速い 2PHZ が反応初期から架橋形成に関与していることが示唆される。また CP-66 は熱湿促進処理したのちも良好な剪断強度を示したが、生成するルイス酸が半導体回路の金属部を腐食することが懸念されるため検討を中止した。

#### ・配合物の硬化反応

共重合体 B (20 wt%) / DPHA (10 wt%) / エポキシオリゴマー(#828 / #1055 / #104S = 30 / 30 / 10 重量部) / 硬化剤 (DICY / 2PHZ = 1 / 1 重量部)の配合物 (B'配合物)について紫外線/熱硬化反応と粘弾性挙動を検討した。B'配合物の未硬化と紫外線硬化ならびに加熱硬化後の FT-IR スペクトルを Fig. 4-8 に示す。エポキシ基の  $916\text{cm}^{-1}$ 、 $862\text{cm}^{-1}$  の変角振動由来のピークは紫外線照射で変化しないが加熱硬化により消失した。すなわち、紫外線照射でエポキシ基は反応せずに  $160^\circ\text{C}$ 、60 分の加熱で開環反応して減少した。一方、DPHA のビニル基 CH 面外変角振動に由来する  $808\text{cm}^{-1}$  のピークは、照射光量  $155\text{mJ}/\text{cm}^2$  で減少したが加熱後は減少しなかった。B'配合物と、共重合体のみを GMA を含まないアクリル酸エステル共重合体 A に置き換えた配合物 (A'配合物と略す)について貯蔵弾性率  $E'$  を測定した結果を Fig. 4-9 に示す。B'配合物の  $E'$  は紫外線照射後  $25^\circ\text{C}$  で  $5.0 \times 10^8\text{Pa}$  であり  $160^\circ\text{C}$ 、60 分加熱硬化後は  $2.0 \times 10^9\text{Pa}$  と増大し、 $200^\circ\text{C}$  付近の高温域では約  $1.0 \times 10^8\text{Pa}$  を示した。

A'配合物の  $E'$  を測定すると、紫外線照射後は  $25^\circ\text{C}$  で  $2.0 \times 10^7\text{Pa}$  であり加熱硬化後は  $5.0 \times 10^8\text{Pa}$ 、 $200^\circ\text{C}$  付近では約  $1.0 \times 10^7\text{Pa}$  を示した。B'配合物は  $150^\circ\text{C}$  以上の高温域で A'配合物に比べて約 10 倍の弾性率を示したことから、加熱硬化時に GMA のエポキシ基が開環して他のエポキシオリゴマーと化学結合することでマクロな三次元網目構造を形成したことが示唆される。

弾性率の結果より、B'配合物は室温で粘着領域<sup>6)</sup>にあり、加熱硬化でエポキシ系接着剤の硬化領域に達していた。つまり、常温では粘着剤として作用<sup>7)</sup>し、紫外線硬化で弾性率が増大してダイシング性を向上させ、加熱硬化で接着剤化する紫外線/熱併用型機能性粘接着剤 (以下粘接着剤と略す) であると判断した。

#### ・半導体製造工程への適応

前述したように B'配合物が紫外線/熱併用型粘接着機能を有することが確認されたので、次にダイシングテープとしての性能を汎用紫外線硬化型ダイシングテープと比較した。結果を Table 4-4 に示す。前者の常態(紫外線前)粘着力は  $3.7\text{N}/25\text{mm}$  であり、いずれも常温下でウェハに貼付できた。そこで各々のテープにシリコンウェハを貼付したのち、ダイサーにセットして  $2\text{mm}$  角にフルカットダイシングしたところ IC チップ飛散は発生せず良好な結果を得た。

更に  $10\text{mm}$  角サイズの IC チップを同様に作製して所定条件で硬化させた後、エキスパンド治具を用いて  $8\text{mm}$  引き落としてニードル付きプッシュプルゲージでピックアップ

プ力を測定した。B'配合物は紫外線硬化型ダイシンドテープの約 1 / 2 の力で基材から IC チップを剥離できた。エキスパンドの目的は IC チップ間隔を拡大してピックアップ時の接触損傷を軽減させることにある。エキスパンドの目安となるテープの 25%引張強度は両者ともほぼ同じであり、B'配合物はエキスパンド工程にも対応可能であることが確認された。B'配合物と市販ビスフェノール A 型液状ペースト剤硬化物の熱時剪断強度を比較した結果を Table 4-5 に示す。前者は常態で若干小さな値を示すが熱湿促進では高い剪断接着力を示し、従来のペースト状エポキシ樹脂の代替と成りうることを確認できた。

### 4.3 紫外線/熱併用型組成物中における紫外線硬化型モノマーの効果

#### 4.3.1 実験

##### ・試料

アクリル酸エステル共重合体は、BA (66 mol%)、2HEA (17 mol%)、および GMA (17 mol%)で構成されており (GPC :  $M_w = 6.5 \times 10^5$ , PSt 換算)、紫外線硬化型モノマーはネオペンチルグリコールジアクリレート (NPGDA)、トリメチロプロパントリアクリレート (TMPTA)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA)、トリシクロデカンジメタノールアクリレート (TCDDA) を用いた。光開始剤は I-184 を用い、モノマーに対して 4 wt%加えた。エポキシオリゴマーは(# 828 (30 wt%)、# 1055 (30 wt%)) および # 104S (8 wt%)を用いた。エポキシオリゴマーの熱硬化剤は、DICY (1 wt%)、2PHZ (1 wt%)を用いた。構成は、アクリル酸エステル共重合体 20 wt%、エポキシオリゴマー 70 wt%、DPHA 10 wt%である。

他のアクリルモノマーを用いる場合には、アクリル酸エステル共重合体のアクリロイル基当量が揃うように配合した。この化合物を MEK に濃度 50 wt%になるように溶解し、リリースライナー上にドライで  $20 \pm 2 \mu\text{m}$  になるように塗布・乾燥し、ポリオレフィンフィルムと貼り合せてテープを作成した (Fig.4-10)。

##### ・硬化条件と物性測定

紫外線および熱硬化は、次の条件で行った。紫外線照射条件は  $155 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、 $340 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、熱硬化条件は  $160^\circ\text{C}$ 、60 分、紫外線硬化後の貯蔵弾性率は、RDA を用い 1 Hz で測定した。熱硬化後の貯蔵弾性率は DDV を用い 11 Hz の条件で測定した。吸湿率は、 $85^\circ\text{C}$ 、85%RH 条件下における配合物の重量変化から求めた。パッケージ信頼性試験は、ダイサー、ダイボンダー、封止装置、IR リフローを用いた。

#### 4.3.2 結果および考察

##### ・紫外線硬化型モノマーの官能基や構造が接着性能に及ぼす影響

紫外線硬化後および熱硬化後の IC チップ接合用粘接着剤としての特性に紫外線硬化型モノマーの官能基が及ぼす影響について調べた。具体的には、構造の一部が似ている 2 官能の NPGDA と 3 官能の TMPTA と 6 官能の DPHA を用いて検討した。紫外線硬化後の貯蔵弾性率および損失正接を Fig. 4-11、4-12 に示す。貯蔵弾性率は紫外線硬化型モノマーの官能基数が多いほど高い値を示した。損失正接は NPGDA を添加した配合において 2 つのピークが観察され、アクリル酸エステル共重合体とエポキシオリゴマーがマイクロ相分離していることが示唆された。本研究では従来のダイシングテープと異なり、フィルム基材から粘接着剤が易剥離することが必要条件となる。紫外線照射前後の基材からの 180 度剥離力（粘着力）を Fig. 4-13 に示す。紫外線照射前の粘着力はいずれの配合物でもほぼ同じ値を示した。紫外線照射後の粘着力は、NPGDA 添加系で照射前の約 70%、TMPTA 添加系で同様に約 23%、DPHA 添加系で約 15% の値となった。基材からの易剥離を達成するには DPHA 添加系が有利と思われる。

次に熱硬化後の貯蔵弾性率を Fig. 4-14 に示す。紫外線硬化型モノマーと比して、配合比率の高い熱硬化性樹脂であるエポキシオリゴマーを同量添加しているにも関わらず、加熱硬化前と同様に紫外線硬化型モノマーの官能基数の増加に伴い、弾性率が高くなっている。NPGDA を用いた場合の熱硬化物の弾性率は相対的に低い値を示した。優れたパッケージ信頼性を発現するためにはリフロー温度に耐える耐熱性を有することと、熱硬化後の被着体 / IC チップ間の接合強度が大きいことなどから、熱硬化後の弾性率が高い DPHA 添加系が有利と考えられる。

リードフレームを模した銅箔上に粘接着剤を形成し IC チップを圧着して、剪断試験および剥離試験の結果を Table 4-6 に示す。NPGDA を用いると接着強度が低くなる傾向となり、他のモノマーが凝集破壊なのに対して NPGDA を用いた場合は、界面破壊となった。半導体パッケージはマザーボードに搭載する際 240 ~ 260℃ の半田付け工程を経る。そこでパッケージ内に水分が含まれていると気化・膨張で界面剥離が生じてしまう。上記の界面破壊モードは界面剥離が想定されるため不安が残る。Fig. 4-15 に粘接着剤の吸湿率を測定した結果を示す。吸湿率は官能基数が少ないほど低い傾向を示し、NPGDA 添加系が 72 時間後で 1.2% を示し最も低い値を示した。DPHA はエーテルやエステル骨格を他より多く有することから親水性が高く吸水率が高いと推察される。この結果に他のダイシング適性、ピックアップ適正、IC チップ接合強度の性能を加味して、最もバランスの良い配合を選択した。

2官能モノマーであるNPGDAとTCDDAについて粘接着性能を検討した。Fig. 4-16にNPGDAおよびTCDDAを用いた粘接着剤の紫外線硬化後と加熱硬化後の貯蔵弾性率を示す。TCDDAを用いた場合には、NPGDAと同じ2官能にも関わらず、紫外線硬化後、紫外線/熱硬化後共にTMPTAと同程度の高い貯蔵弾性率を示した(Fig. 4-11, Fig. 4-14)。また、Fig. 4-17に示す損失正接も単一のピークとなり、アクリル酸エステル共重合体とエポキシオリゴマーの成分が分離することなく、三次元網状化していると示唆された。Table 4-7に熱硬化後の剥離強度、剪断強度および吸水率を示す。TCDDAを添加した系は、接着性及び吸水率共にDPHA系と同等以上の結果が得られた。比較的バランスの良い粘接着剤と成る可能性が認められる。

#### 4.4 多官能アクリレートの紫外線硬化反応が銅箔との接着性に及ぼす影響

##### 4.4.1 実験

###### ・試料

アクリル酸エステル共重合体の原料であるBA、2HEA、GMAはともに蒸留精製して用いた。また重合開始剤としてAIBNは市販品のまま用いた。熱硬化性成分のエポキシオリゴマーは#828/#1055/#104Sを用いた。また潜在性硬化剤はDICYと2PHZを用い、紫外線硬化型モノマーと光開始剤はDPHAとI-184をそれぞれ用いた。共重合用モノマー以外のこれらの原料は市販品をそのまま使用した。アクリル酸エステル共重合体組成モル比は、BA/HEA/GMA = 4/1/1とし、前章同様に重合した(GPC:  $M_w = 6.5 \times 10^5$  PSt換算)。粘接着剤は、全て固形換算でアクリル酸エステル共重合体20gにエポキシオリゴマー80g(#828/#1055/#104S = 30/40/10)を基本配合とし、これに熱硬化用の潜在性硬化剤を2g(DICY/2PHZ = 1/1)加えた。この粘接着剤にDPHAを0~25g、I-184をDPHA 100gに対して3g添加後、酢酸エチル溶液で希釈し、PETリリースライナーに塗布後、90°Cで3分間の乾燥を行い、厚さ100  $\mu\text{m}$ のLDPEフィルムと貼り合せてテープを作製した。粘接着剤層の厚みは全て20  $\mu\text{m}$ に調製した。この粘接着テープの作成と紫外線/熱硬化モデルをFig. 4-18とFig. 4-19に示す。ICチップのモデルサンプルは350  $\mu\text{m}$ の厚みに研削されたシリコンミラーウェハに粘接着テープを貼付した後、約35  $\mu\text{m}$ 幅のブレードを装着したダイシング装置を用いてカットスピード100 mm/minでフルカットして作製した。ダイシング前の紫外線照射はLDPE面から所定条件で照射した。

###### ・測定方法

所定条件の紫外線照射並びにダイシングした12mm × 12mmの粘接着剤付きICチ



チップを、マニュアルボンダを用いて荷重 100 g / 12 mm 角、100°C 1 秒間の圧着条件で銅箔(JIS 4100P、10 mm × 50 mm、厚さ 150 μm)に貼付した。その後 160°C のオーブンで 60 分間加熱硬化させ、23°C / 50%RH の環境下で 1 日放置後、その環境下で、IC チップ表面をプラスチック板に両面テープで固定した後、銅箔を引張試験機のクリップで固定し、90 度方向に引張速度 50 mm / min で測定した。紫外線照射によって、粘接着剤に含まれる DPHA の不飽和結合の減少およびエポキシ基の開環反応の有無は <sup>1</sup>H NMR 測定にて測定した。測定試料は DPHA 10 g を添加した粘接着剤を用い、LDPE フィルム側から 130 mJ / cm<sup>2</sup> の光量で紫外線照射を行い、PET リリースライナーを剥がした後、粘接着剤層のみを剥し取り調製した。

紫外線照射前後の試料の剪断貯蔵弾性率 G' は RDA を用いて、周波数 11 Hz で、0 ~ 120°C 付近まで測定した。測定試料は、LDPE およびシリコンウェハから剥がしたシート形状の粘接着剤を必要とするため、LDPE はそのまま使用したが、シリコンウェハからは粘接着剤が剥離しないため、代わりに PET リリースライナーを用いてサンプルを作成した。また紫外線照射はダイシングテープを用いる半導体プロセスと同様に LDPE 側から 130 mJ / cm<sup>2</sup> の光量で行い、LDPE および PET リリースライナーから剥がしとり調整した。分子構造、結合の分布状態は XPS (X 線源 Mg Standard、15 kv、400 W、取り出し角度 θ : 45°) を用いて測定した。DPHA 10 g を添加した粘接着剤は、未照射と 130 mJ / cm<sup>2</sup>、780 mJ / cm<sup>2</sup> の光量で紫外線照射を行い、DPHA 25 g を添加した粘接着剤は、未照射と 130 mJ / cm<sup>2</sup> の光量で紫外線照射を行った。測定試料は、シリコンミラーウェハを貼付した状態で LDPE フィルム側から所定条件で紫外線を照射した。次に LDPE フィルムを剥離した面(粘接着剤の銅箔と接着する界面)の XPS を測定し、配合物由来の Cls と O1s のピークに着目すると共に、Cls のピークに関しピークを分離し解析した。

#### 4.4.2 結果及び考察

##### ・接着物性

DPHA の添加量を 10 g として、光量を 0 ~ 780 mJ / cm<sup>2</sup> まで変化させて紫外線照射したのち加熱硬化したときの銅箔への接着強度を Fig. 4-20 に示す。紫外線照射光量が 520 mJ / cm<sup>2</sup> までは 6 N / 10 mm 以上の接着強度を示したが、780 mJ / cm<sup>2</sup> の条件においては 3.13 mN / 10 mm と急激に低下した。次に、DPHA 添加量を 2 ~ 25 g まで変化させた配合物に一定光量 (130 mJ / cm<sup>2</sup>) の紫外線照射後、加熱硬化したときの銅箔への接着強度を Fig. 4-21 に示す。DPHA を 12 g まで添加した配合物においては、6 N / 10 mm

以上の接着強度を示したが、DPHA 16 g 以上では接着力が急激に低下し、DPHA 25 g においては殆ど接着性を示さなかった。これらの結果から、紫外線照射光量及び DPHA の添加量が加熱硬化後の銅箔に対する接着強度に影響を与えていると考えられる。

・紫外線照射による粘接着剤の反応

紫外線照射による反応を調べるため、DPHA を 10 g 配合した試料を用いて、紫外線照射前後の  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った結果を Fig. 4-22 に示す。紫外線照射前に観測される DPHA の不飽和結合の末端ビニル水素に由来する 5.8 ppm、6.4 ppm、並びに内部ビニル水素に由来する 6.0 ppm の吸収が、紫外線照射後には減少していた。しかし、紫外線照射前後のフェニル基由来の 6.8 ppm、7.1 ppm とアクリレート基由来の 6.4 ppm の積分値から計算すると、約 60% で不飽和結合の反応が停止していると考えられる。

次に、エポキシオリゴマー中のオキシラン環のメチレン水素の 2.7 ppm、2.9 ppm 並びにメチン水素の 3.3 ppm については、上記同様フェニル基の吸収を基準として積分すると、紫外線照射前後において変化が見られない。このことから紫外線照射によるエポキシ基の開環反応は進行していないと考えられ、紫外線照射後では DPHA の二重結合のみが反応したと推察される。

・紫外線照射による弾性率と接着性能

DPHA 10 g の添加系で、紫外線照射量を変化させた際の貯蔵弾性率を Fig. 4-23 に示す。銅箔への圧着温度である 100°C 付近で貯蔵弾性率は  $10^3 \text{ Pa} \sim 10^4 \text{ Pa}$  であり、紫外線照射量の増大でわずかに高い値を示した。次に DPHA の添加量を 2、10、25 g と変化させた場合の貯蔵弾性率を Fig. 4-24 に示す。紫外線照射量  $130 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  における貯蔵弾性率は、同じく銅箔への圧着温度である 100°C 付近で、 $10^3 \text{ Pa} \sim 10^4 \text{ Pa}$  となり、DPHA の添加量と共に貯蔵弾性率も高い数値を示した。前述した紫外線照射光量が  $780 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  と大きく、DPHA を 25 g と多く添加すると、加熱硬化後の粘着力が大幅に低下する原因は架橋構造の変化にあることが示唆された。

・被着体との界面状態と接着性能

被着体との界面状態を検討するため、紫外線照射光量を変化させて XPS で測定した結果を Fig. 4-25 および Table 4-8 に示す。DPHA 10 g を添加した配合系に関して、紫外線未照射と  $130 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  ならび  $780 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  照射した結果を比較すると O/C の値が減少した。ピーク分離では C=O に由来する 288 eV と C-O に由来する 286 eV の吸収が紫外線照射光量の増大と共に減少し、逆に、C-C ならび C-H の 284 eV の吸収が増大している。

130 mJ / cm<sup>2</sup> 照射と 780 mJ / cm<sup>2</sup> 照射の C=O と C-O は、未照射品の C=O が 12.4% で

あるのに対して9.4%と6.7%に低下していた。また未照射のC-Oが25.5%であるのに対して22.2%と20.3%と低下していた。

一方、C-CおよびC-Hは、未照射が62.1%に対して68.3%と73.0%と共に増加した。次にDPHAの添加量の影響を検討した。DPHA 10 gと25 gを添加した配合物について比較すると、紫外線未照射ではDPHAを25 g添加した配合物がC=O、C-O共に増加し、C-Cは減少した。DPHAの増量によってC=O、C-Oのピークが増大したと考えられる。

紫外線照射後は、DPHA 10 gを添加した配合物のC=Oは12.4%から9.4%へと24.2%の割合で低下し、25 g添加した配合物のC=Oは13.0%から9.6%へと26.1%の割合で低下した。C-Oは、DPHAを10 g添加した配合物が、25.5%から22.2%への12.9%の割合で低下し、25 g添加した配合物は27.0%から19.0%へ、29.6%の割合での低下となる。C-CとC-Hの値は、DPHAを10 g添加した配合物が62.1%から68.3%へと10%の割合で増加し、25 g添加した配合物は60.0%から71.4%と19%の割合で増加し、約2倍の増加率を示した。O/Cの値からも、紫外線照射光量を増大させること及びDPHA添加量を増やすと配合物界面付近の酸素濃度が減少することが分かる。紫外線照射後、エーテル結合を有するエポキシオリゴマーとエステル基を有するアクリル酸エステル共重合体、エーテル基とエステル基を有するDPHAの3成分のいずれかの酸素原子が、界面付近から架橋構造内部に偏移していると示唆される。更に、DPHA量を多くすると、エポキシオリゴマーまたはDPHAが有するエーテル基の界面からの減少率も高くなり、極性の少ないC-CやC-Hがより多く界面に存在する結果となった。つまり、Fig. 4-20とFig. 4-21に示す接着力低下の関係と強い相関が示唆された。LDPE面から紫外線照射を過剰にすると、銅箔との接着界面で粘接着剤の極性基が偏移して減少し、結果的に熱硬化後の接着力が低下したものと考えられる。

#### 4.5 高密度実装用粘接着テープの実用化

紫外線硬化型ダイシングテープの知見に加えて、材料のレオロジーならびICチップ/粘着剤/基材の各界面の相互作用を研究することで、ダイシング機能とダイボンディング機能を併せ持つ高付加価値材料を開発した。それは紫外線硬化型ダイシング用粘着剤に所定のエポキシオリゴマーを添加しドライフィルム状となった粘接着テープである。ダイシング後のピックアップ時に粘接着剤層がICチップと共にフィルム基材から剥離して、直接回路基板や別のICチップ上に載置され加熱接合される2段階硬化型粘接着剤である。この粘接着テープの完成により従来のペースト状粘着剤に起因する不具合が解消され、ICチップの多段化が簡易となり半導体製造プロセスを合理化することができた。実用化された

三次元高密度実装用粘接着テープの応用プロセスを Fig.4-26 に示すとともに、その特徴を以下に記す。

- ① ダイシングテープとしての機能を発揮する。
- ② 厚さが 100  $\mu$ m 以下と薄くなった IC チップを破損なくピックアップできる。
- ③ ピックアップされた IC チップ裏面には同一サイズの粘接着剤が全面転着する。
- ④ 被着体となる回路基板や IC チップに載置でき仮固定するだけの濡れ性を有する。
- ⑤ 所定の加熱条件で硬化反応が終了して、被着体に強固に接着する。
- ⑥ 樹脂封止されて、最終製品となったあとの接合信頼性試験 JEDEC に合格する。

ここで⑥項の接合信頼性について付記する。

樹脂封止された半導体デバイスは製品検査としてパッケージクラックテストが実施される。一般的な評価として普及しているのは、JEDEC Solid State Technology Association 規格でレベル 1, 2, 3 までである。最も厳しいレベル 1 は、半導体デバイスを 85°C/85%RH の環境下に 168 時間投入して、その後に max 260°C、1 分間のリフロー加熱炉に投入して電気特性等の異常を評価する。このパッケージ信頼性試験で生じる不良モードは数種類にのぼるが、多くはリフロー加熱による被着体との接合界面での剥離である。多岐に亘る回路基板や IC チップの全てとは断言できないが、本粘接着剤は JEDEC レベル 1 をパスしている。

#### 4.6 結論

半導体集積回路形成済み IC チップの積層用粘接着剤化を検討して次の結論を得た。

- 1) アクリル酸エステル共重合体と、液状ならびに固形のビスフェノール A 型エポキシオリゴマーと多官能ノボラック型エポキシオリゴマー、潜在性硬化剤を配合すると相溶性に優れたドライフィルムとなりダイシングテープとしての基本性能を満たすことができた。
- 2) 潜在性硬化剤として DICY / 2PHZ を併用すると、常温では安定で所定の加熱で高い剪断強度を示し熱湿促進後もその強度を維持できることが判明した。なお紫外線照射では紫外線反応型モノマーのみが反応しエポキシオリゴマーは開環しないことを確認した。すなわち、紫外線硬化反応と加熱硬化反応をそれぞれ独立反応として 2 段階で制御可能な組成（粘接着剤）が得られた。
- 3) 粘接着剤が易剥離するフィルム基材を選定する目的で、基材の表面張力とピックアップ力を調べた。表面エネルギーが 30 mN/m の LDPE を基材としたテープでは、610 g / 5 mm 角のピックアップ力を示した。これは第 3 章 2-2 で述べたフルオートダイボンダーでのピックアップ可能域 800 g / 5 mm 角以下の条件を満たしていることから LDPE を標準基

材として研究を進めた。なお、シリコンと粘接着剤の表面エネルギーは同レベルゆえ強固に密着しており、そのままリードフレームに載置できた。

4) ICチップが接合される銅パッドを模した銅箔に対して、粘接着剤の接着性能を調べた。その結果、 $400 \text{ mJ/cm}^2$  以内の紫外線照射で、かつ DPHA の添加量が 10 g 以内で作製した試料は、 $6 \text{ N/10 mm}$  以上の接着性を示し、従来のペースト状エポキシオリゴマーに匹敵した。

5) 加熱硬化後の接着強度の変動要因を調べる目的で、接着界面における酸素原子濃度を XPS で測定した。紫外線照射前後の炭素原子に対する酸素原子の割合を測定すると、紫外線照射後に酸素原子が減少し炭素原子が増大していた。これは DPHA の添加量を増大させたときも同様であった。これらの結果から、接着強度には紫外線硬化反応に伴う接着界面の酸素原子量の変化が影響していることが示唆される。

6) GMA をモノマー成分とする B' 配合物について、汎用紫外線硬化型ダイシングテープならびペースト状エポキシオリゴマーと実用性能を比較したところ同等以上であった。その優れた性能により、ダイシング機能とダイボンディング機能を兼備した全く新しい半導体製造用粘接着剤となり、ICチップの多段化と半導体製造工数の削減に貢献している。

## 参考文献

- 1) 朝倉博史, 日経マイクロデバイス, (8), 189 (2000).  
技術情報協会編, (電子・光学部品における接着不良の原因とその対策), 70-82 (2002).  
江部和義, 近藤健, 日本接着学会誌, 33, 251(1997).  
T. Ozawa, S. Ishiwata, Y. Kano, T. Kasemura, *J. Adhesion*, 72, 1 (2000).
- 2) K. Ebe, H. Senoo, K. Horigome, *J. Appl. Polymer Sci.*, 90, 436 (2003).
- 3) Hayes B. S., Seferis J. C., *Polym. Compos.*, 2002, 23, 418.  
Nakamura Y., Tabata H., Okubo M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 885 (1987).
- 4) 江部和義, 妹尾秀男, 杉野貴志, 山崎修, 日本接着学会誌, 44, 289 (2004).
- 5) 日立化成テクニカルレポート, 46, 2006-1  
古河電工時報, 平成 12 年, 106 号
- 6) E. P. Chang, *J. Adhesion*, 34, 189 (1991).
- 7) 加門隆, 斎藤勝義, 高分子論文集, 37, 765 (1980).

**Table 4-1 Qualitative evaluation of film formation and adhesion properties for epoxy resin(s) / acrylic copolymer / UV resin blends**

Epoxy resins	Property				
	Copolymer <sup>1)</sup>	Compatibility <sup>2)</sup>	Film formation <sup>2)</sup>	Tackiness <sup>3)</sup>	Cohesion <sup>3)</sup>
Bis-phenol A type #828(Liquid)	A	Fine	Poor	High	Low
	B	Fine	Poor	High	Low
Bis-phenol A type #1055(Solid)	A	Poor	Poor	Low	Middle
	B	Poor	Poor	Low	Middle
Bis-phenol A type #828/#1055(Liquid/Solid)	A	Good	Good	Middle	Middle
	B	Fine	Fine	Middle	Middle
Cresol-novolak type #104S(Solid)	A	Poor	Poor	Low	Middle
	B	Poor	Poor	Low	Middle
Epoxy resins #828/#1055/#104S	A	Good	Good	Middle	Middle
	B	Fine	Fine	Middle	High

1) Copolymer A : BA / HEA, Copolymer B : BA / GMA, UV resin : DPHA

2) Compatibility and film formation: by observation

3) Tackiness and cohesion : by finger touch test

**Table 4-2 Effect of thermal cure agent on the percent retention of 180° peel strength after 72 hours at 40°C.**

	Thermal cure agent(s)			
	CP-66	2PHZ	DICY	ADH
Percent retention	100	100	100	30
				100

Acrylic copolymer : B, Epoxy resin : #828 / #1055, UV resin : DPHA, Initial peel strength: 2.5 N / 25 mm

CP-66:2-Butenyl tetramethylene sulfonium hexafluoroantimonate

2PHZ:2-Phenyl-4,5-dihydroxymethylimidazole

DICY:Dicyandiamide ADH:Adipic acid di-hydrazide



**Table 4-3 Effect of surface energy on pick up force**

Run	Face materials	Surface energy <sup>a)</sup>		Pick up N / 5mm□	Peel strength N / 25mm
		mN / m			
1	PET	45		>1000	>50
2	EMAA	36		>1000	>50
3	PSt	33		>1000	>50
4	EMMA	33		920	32
5	LDPE	30		610	31
6	PP	<30		650	30
Control, 1	Si <sup>b)</sup>	45		— <sup>d)</sup>	— <sup>d)</sup>
Control, 2	UV/heat- Tape	44 / 45 <sup>c)</sup>		—	—
a) JIS K6768	b) dry polish	c) before UV / after UV		d) adhere	

**Table 4-4 Comparison of the dual-curable adhesive with those of a commercial UV curable dicing tape.**

	Pick-up force of		Adhesion		25% Strength	
	Die flying-off on dicing 2mm <sup>□</sup>	a chip from UV cured adhesive <sup>1)</sup> N / 10 mm <sup>□</sup>	Initial N / 25mm	UV cured N / 25mm	MD <sup>2)</sup> N / 10mm	CD <sup>2)</sup> N / 10mm
Dual-cured adhesive tape <sup>3)</sup>	None	2.4	3.7	2.0	7.9	7.1
UV curable dicing tape <sup>4)</sup>	None	4.6	2.9	0.2	7.8	6.9

1) Measured with a push-pull gauge, Expansion : 8 mm

2) MD: Machine direction. CD : Cross direction.

3) Copolymer B: Epoxy resins : #828 / #1055 / #104S (30 / 30 / 10) : Thermal cure agent : DICY / 2PHZ; UV resin: DPHA; Face material: LDPE

4) Acrylic copolymer (Main component; Butyl acrylate,  $M_w = 6.0 \times 10^5$ ) : 100 phr, Difunctional urethane acrylate oligomer: 100 phr, UV resin: DPHA 20 phr (I-184 included), face material:LDPE  
80  $\mu$ m

**Table 4-5 Comparison of performances of the dual-cured adhesive with those of a thermal cured paste**

	Die shear strength at elevated temperature		Glass transition temperature <sup>1)</sup> °C
	Initial N / 2mm <sup>□</sup>	Moisture / heat N / 2mm <sup>□</sup>	
Dual-cured adhesive <sup>2)</sup>	7.35	6.90	128
Epoxy paste <sup>3)</sup>	8.15	5.40	150

1) Peak value in the tanδ thermogram.

2) Copolymer B, epoxy resins : #828 / #1055 / #104S (30 / 30 / 10),

Thermal cure agent: DICY / 2PHZ, UV resin : DPHA.

3) Commercial bisphenol A type epoxy resin; thermal curing : at 200°C×5min.

**Table 4-6 Adhesive properties between Si chip and Copper post-heat curing**

Monomer	Sheer strength(N) (250°C, 30 s)	Release force(N)	
		(23°C,50% RH, 24 h)	(85°C,85% RH, 168 h)
NPGDA	8.04	5.4 (IF) <sup>a</sup>	4.6 (IF)
TMPTA	10.29	8.0 (Cf) <sup>b</sup>	4.0 (Cf)
DPHA	8.82	8.0 (Cf)	4.4 (Cf)

<sup>a</sup>IF : Interfacial failure.

<sup>b</sup>Cf : Cohesive failure.

**Table 4-7 Adhesion and water absorption of the dual-cured TCDDA and DPHA adhesive.**

Monomer	Shear strength <sup>a)</sup> (N)	Release force <sup>b)</sup> (N)	Water absorption <sup>c)</sup> (%)
TCDDA	8.33	5.0 (Cf)	1.48
DPHA	8.82	4.0 (Cf)	2.05

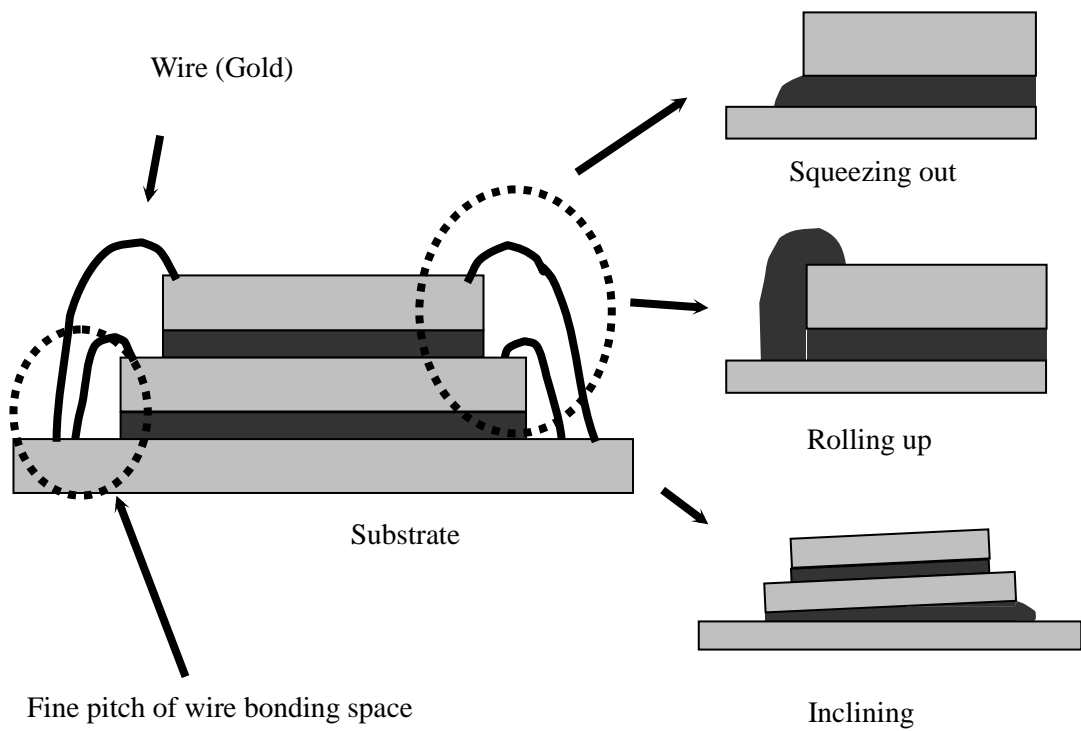
Condition a): 250°C, 30 s

b, c): 85°C, 85%RH, 168 h

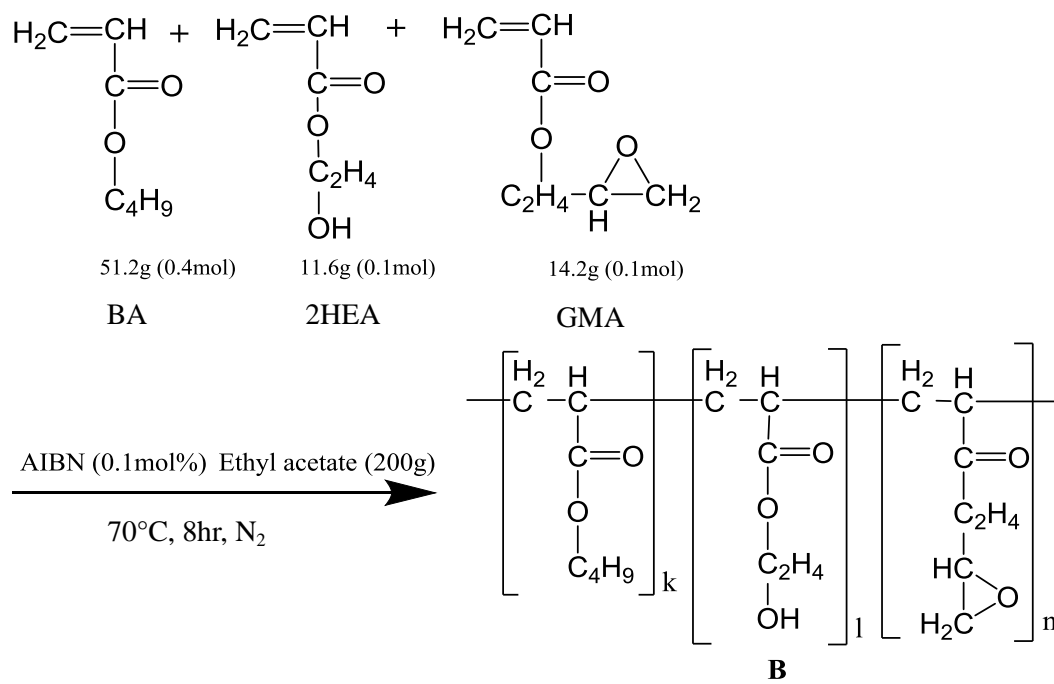
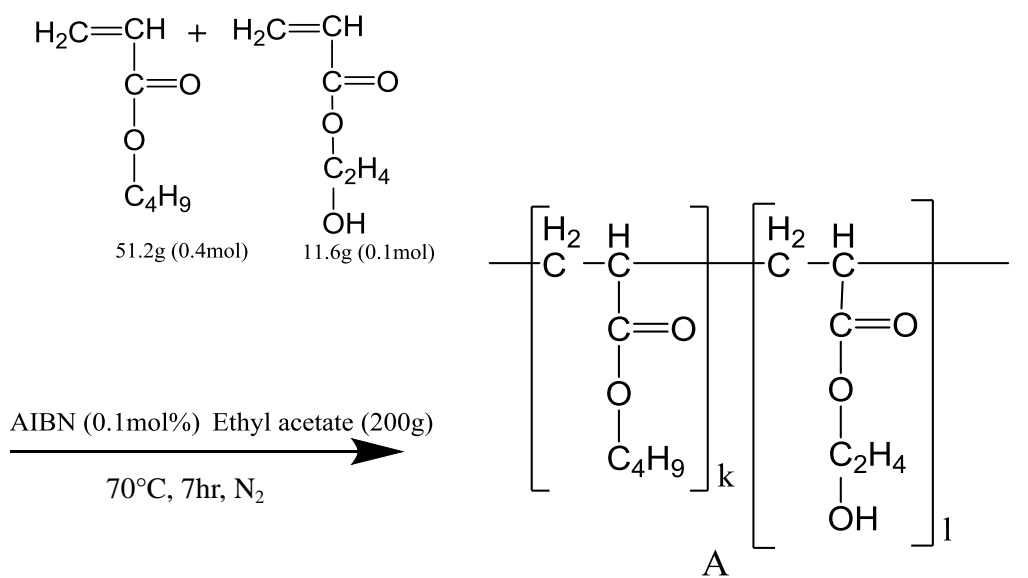
**Table 4-8 Analysis of XPS Spectra of adhesives\* and comparison of their peel strength.**

Reaction Conditions		C1s component				
UV resin	Exposure dose	Atom ratio	C=O	C-O	C-C	Adhesion
phr.	mJ / cm <sup>2</sup>	O / C	%	%	%	N / 10 mm
10	0	0.36	12.4	25.5	62.1	6.25
10	130	0.31	9.4	22.2	68.3	7.28
10	780	0.27	6.7	20.3	73.0	3.13
25	0	0.37	13.0	27.0	60.0	6.91
25	130	0.26	9.6	19.0	71.4	0

\*Copolymer / thermosetting resin / catalyst = 20 / 80 / 2 (phr.)

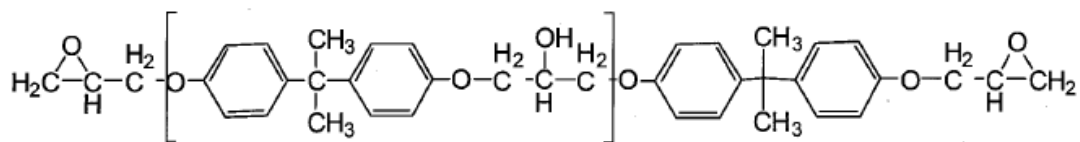


**Fig. 4-1 Problems in the application of currently available paste adhesives to stacked CSP.**

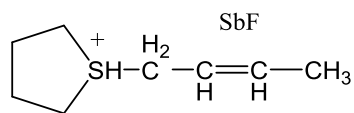
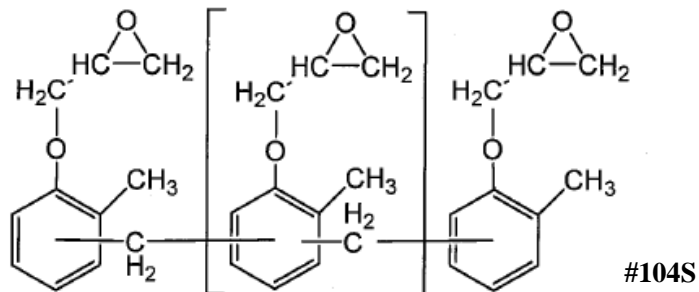


**Fig. 4-2 (a) Scheme of synthesis of acrylic esters copolymer**



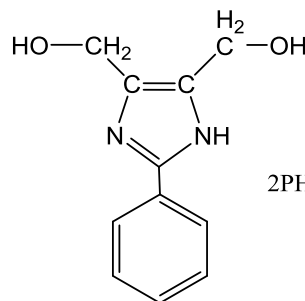


#828, #1055

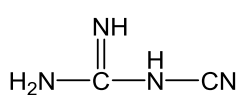


CP-66

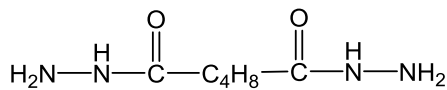
Hardening Agent



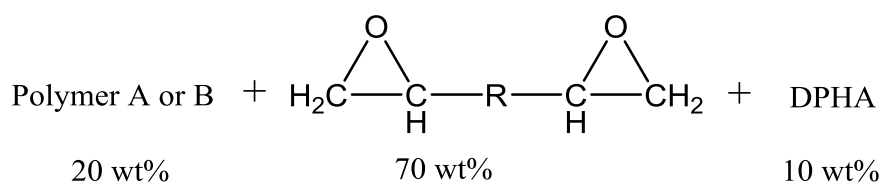
2PHZ



DICY



ADH



#828 + #1055 (40/30)

#828 + #1055 + #104S (30/30/10)

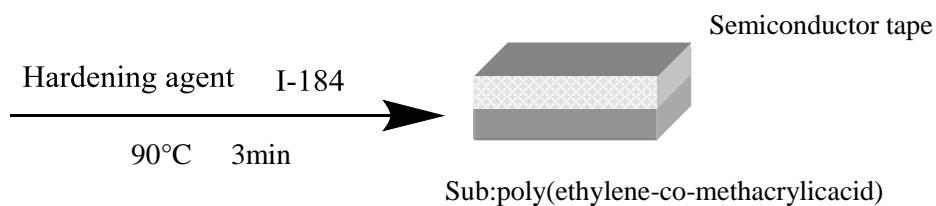
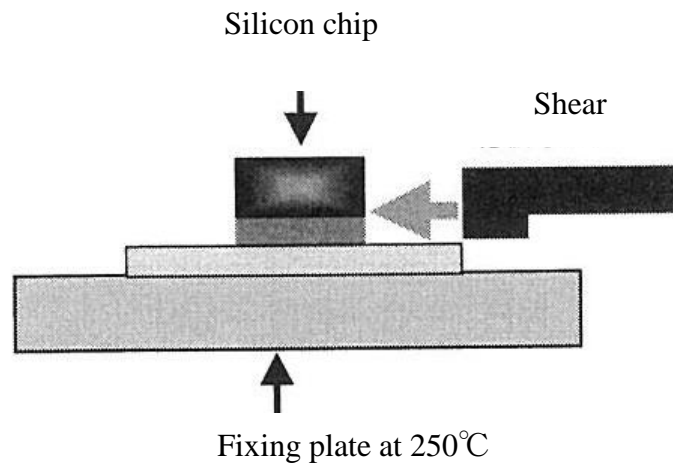
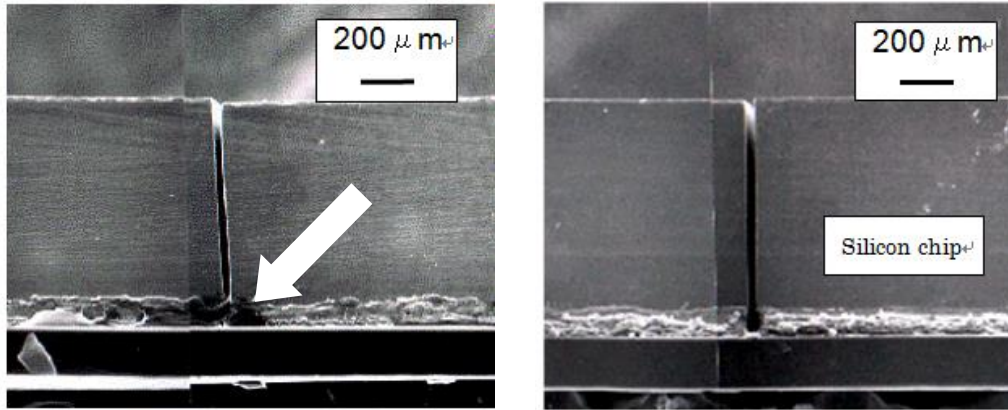


Fig. 4-2(b) Scheme of semiconductor tape synthesis



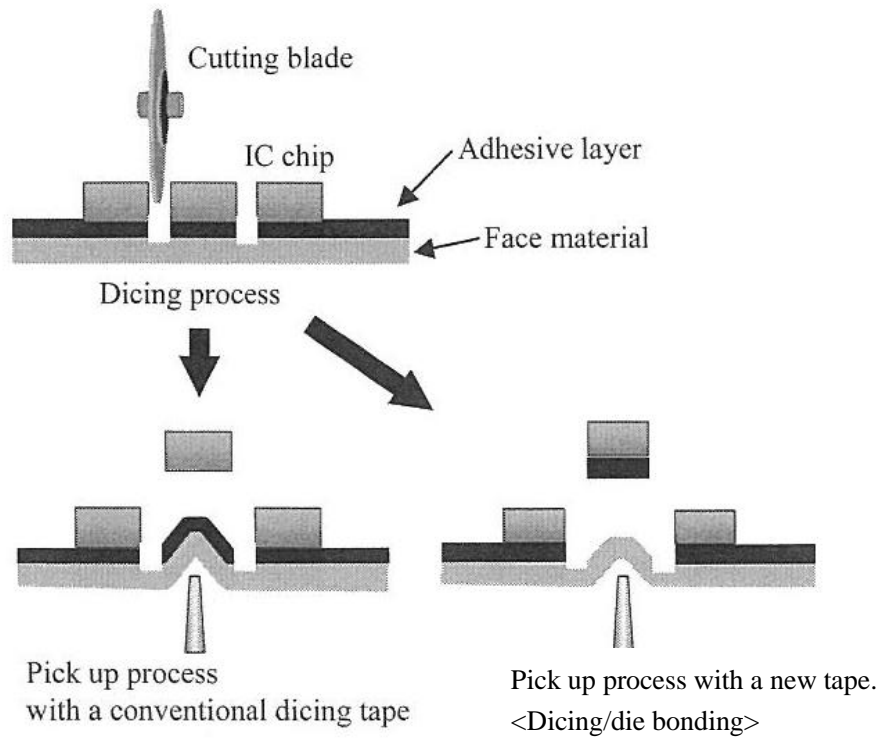
**Fig. 4-3 Evaluation methods of adhesive strgenth**



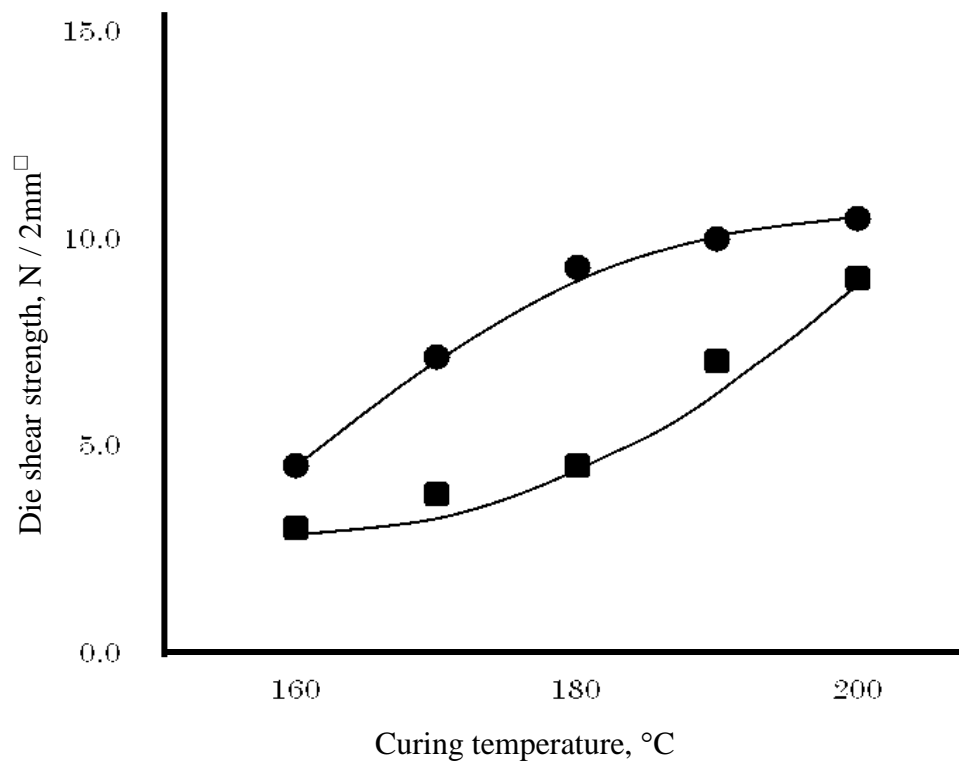
a) Uncured

b) UV cured

**Fig. 4-4 Cross-sectional SEM photographs of diced silicon wafer.  
Copolymer; B , UV resin: DPHA; Thermal cure agent, CP-66  
Epoxy resins : #828 / #1055 (30 / 40)**



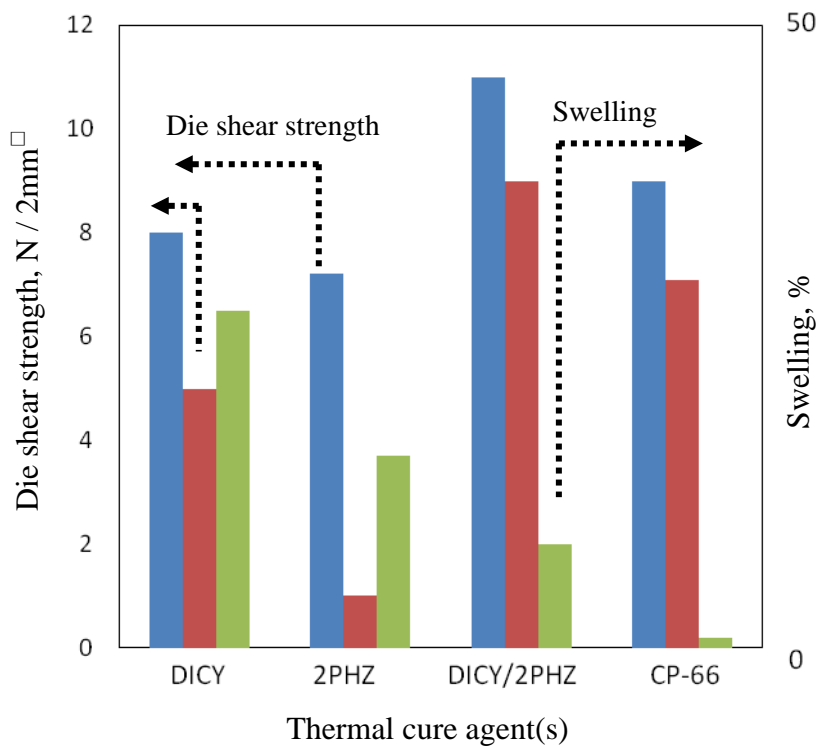
**Fig.4-5 Pick-up process.**



**Fig.4-6 Relationship between the die shear strengths at 250 °C and curing temperatures**

**Copolymer : B, Cure agents : DICY / 2PHZ**

**■: #828 / #1055 (30 / 40), ●: #828 / #1055 / #104S (30 / 30 / 10)**



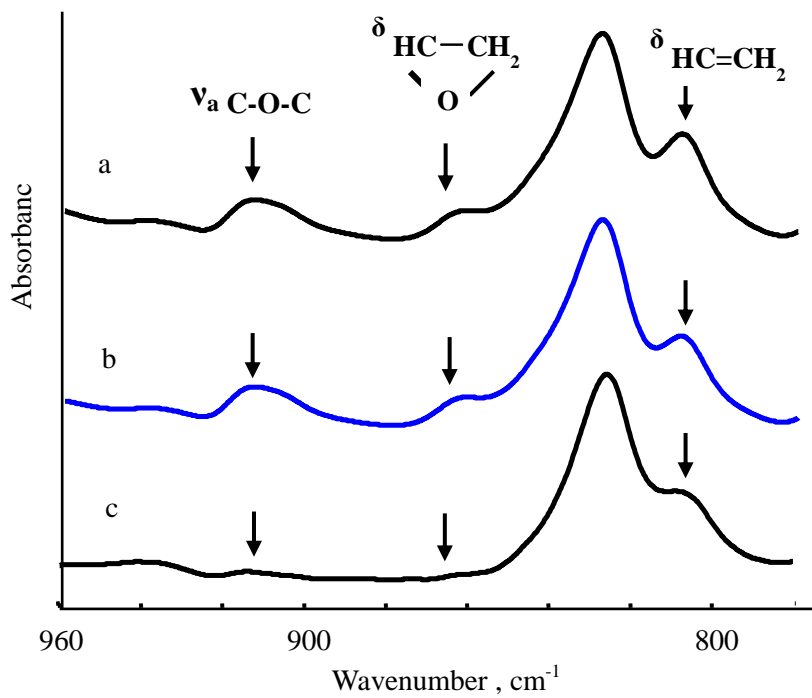
**Fig. 4-7 Effect of latency thermal cure agent(s) on die shear strength and swelling after UV/thermal(dual) cured.**

Copolymer: B, Epoxy resin : #828 / #1055 / #104S (30 / 30 / 10)

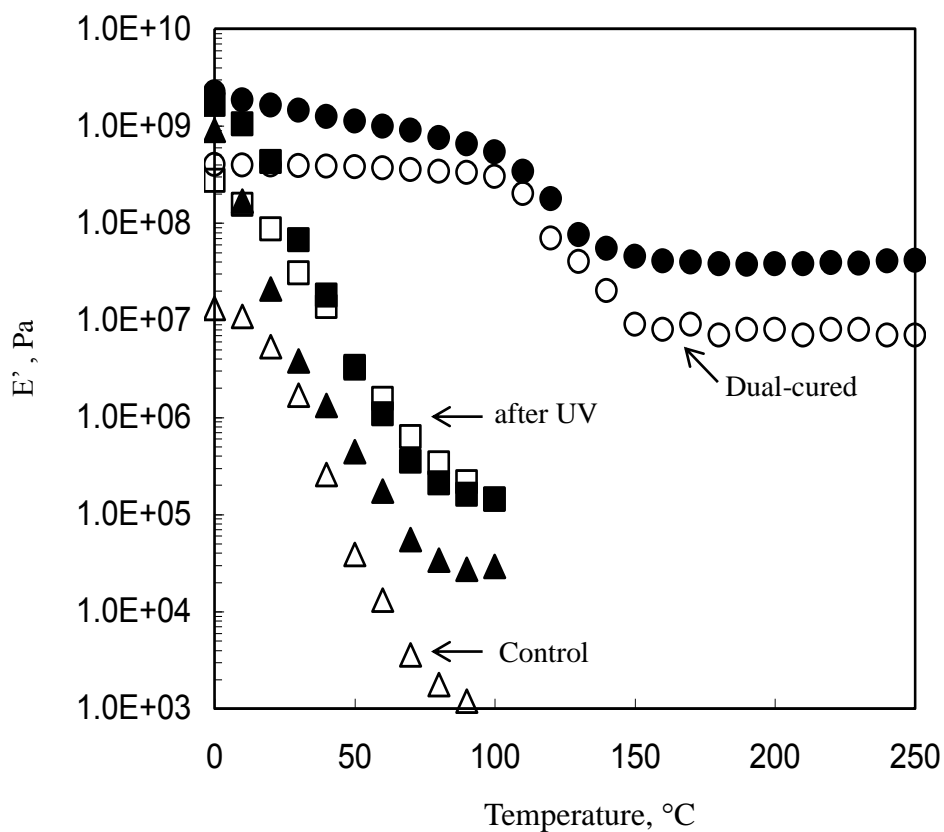
■ : Initial. (measurement at 23°C)

■ : Moisture / heat (85°C, 85%RH × 168 hrs)

■ : Swelling (in MEK at 23°C × 12 hrs)



**Fig. 4-8** ATR-FTIR spectra of a) Uncured, b) UV cured, and c) Dual-cured composition.



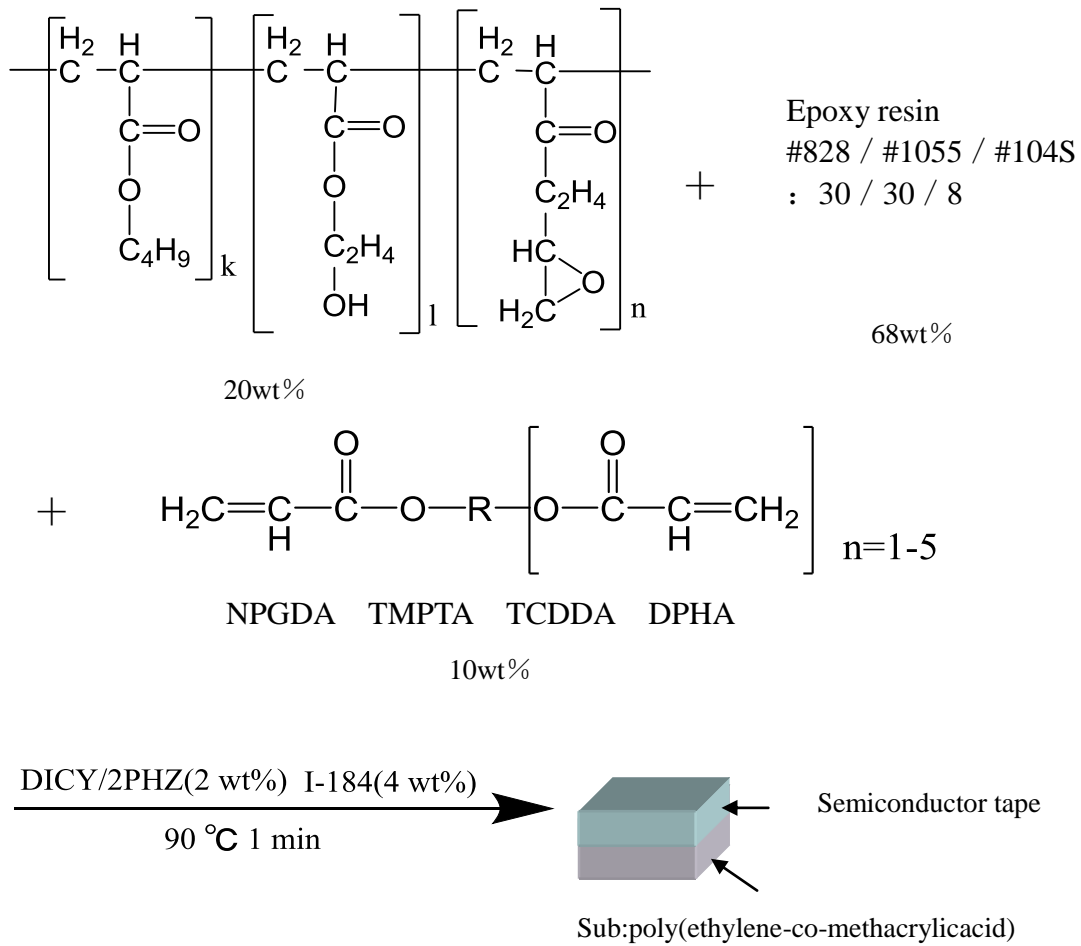
**Fig. 4-9 Storage modulus of the compositions using blended copolymer and thermal cure agents and UV resin.**

**Open symbol ( $\Delta$ ,  $\square$ ,  $\circ$ ): Copolymer A,**

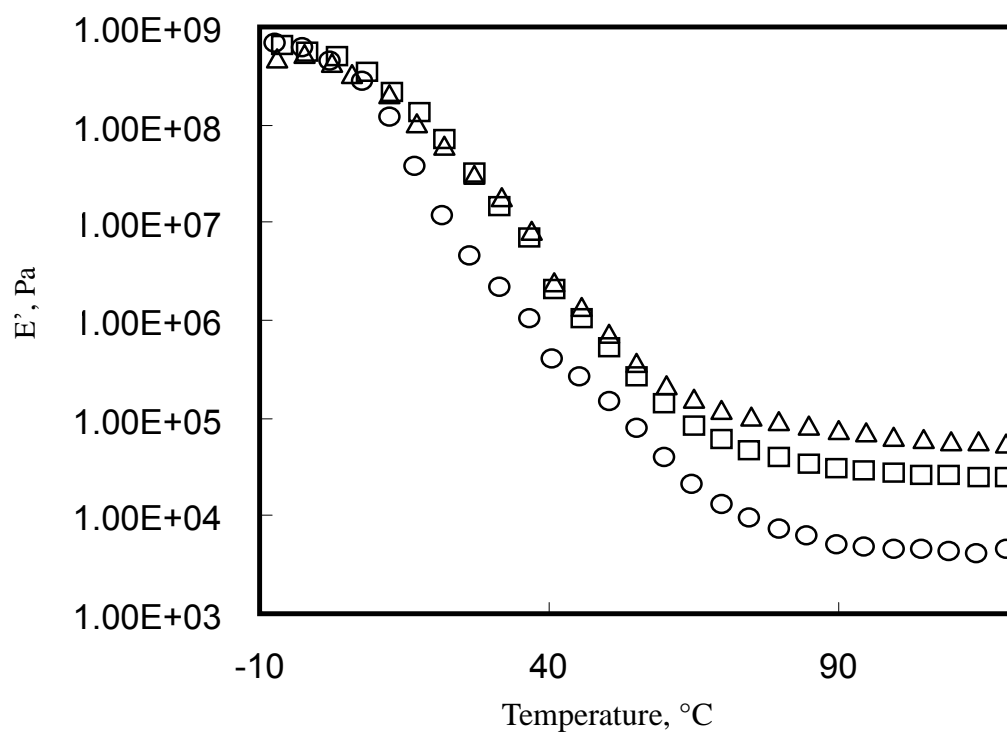
**Close symbol ( $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ,  $\bullet$ ): Copolymer B**

**Thermal cure agents ; DICY / 2PHZ, UV resin ; DPHA**





**Fig. 4-10** Scheme of synthesis of semiconductor tape

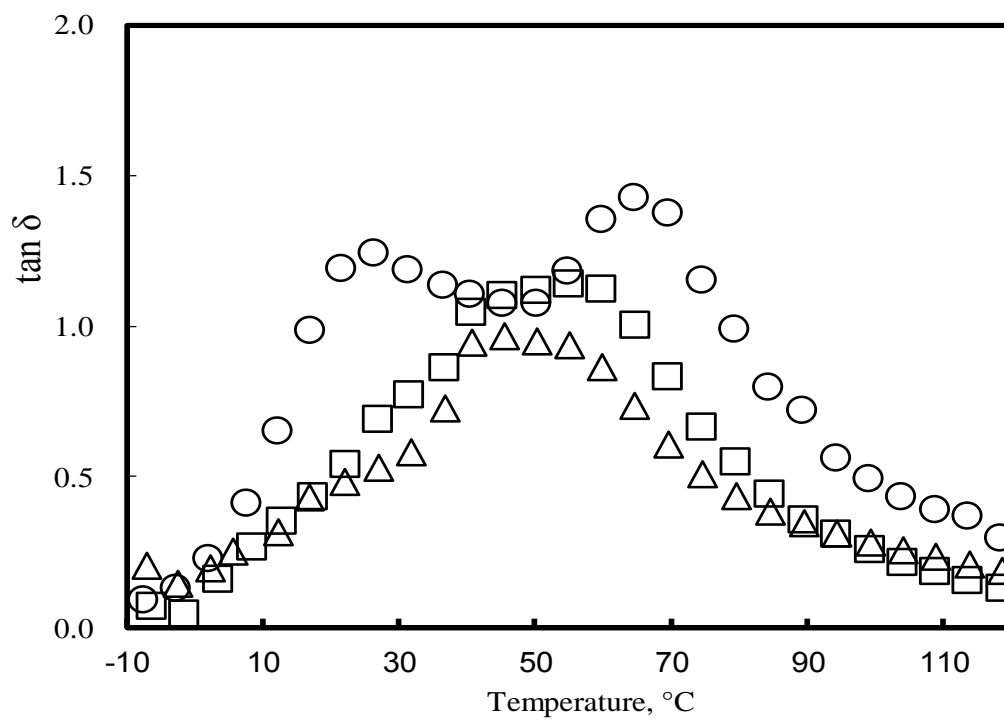


**Fig. 4-11 Thermogram of UV-cured adhesives**

○: NPGDA

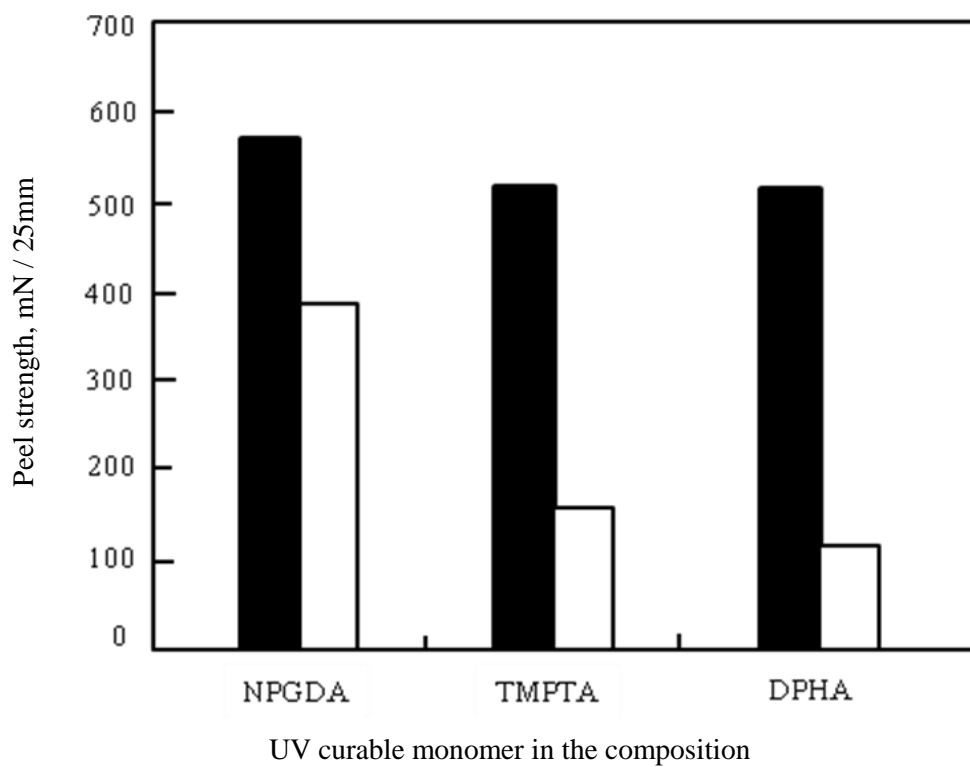
□: TMPTA

△: DPHA



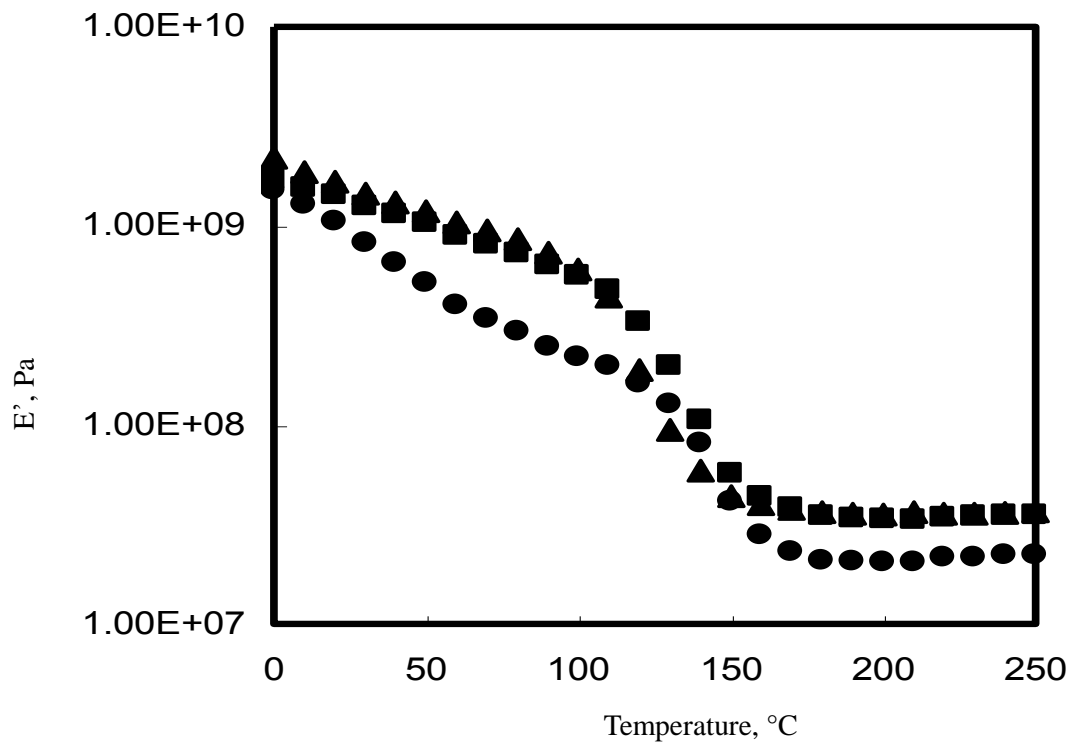
**Fig. 4-12 Tangent delta of UV-cured adhesives**

- : NPGDA
- : TMPTA
- △: DPHA



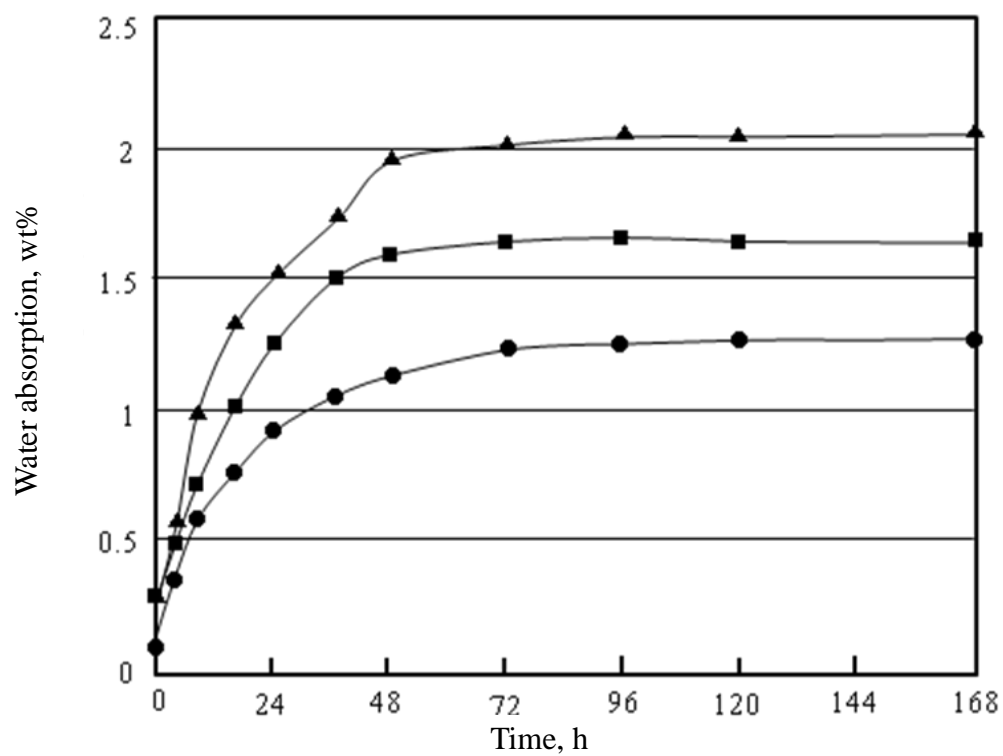
**Fig. 4-13 The effect of function on the decrease of post-UV adhesion between adhesive layer and face material.**

■ : Before UV irradiation, □ : After UV irradiation



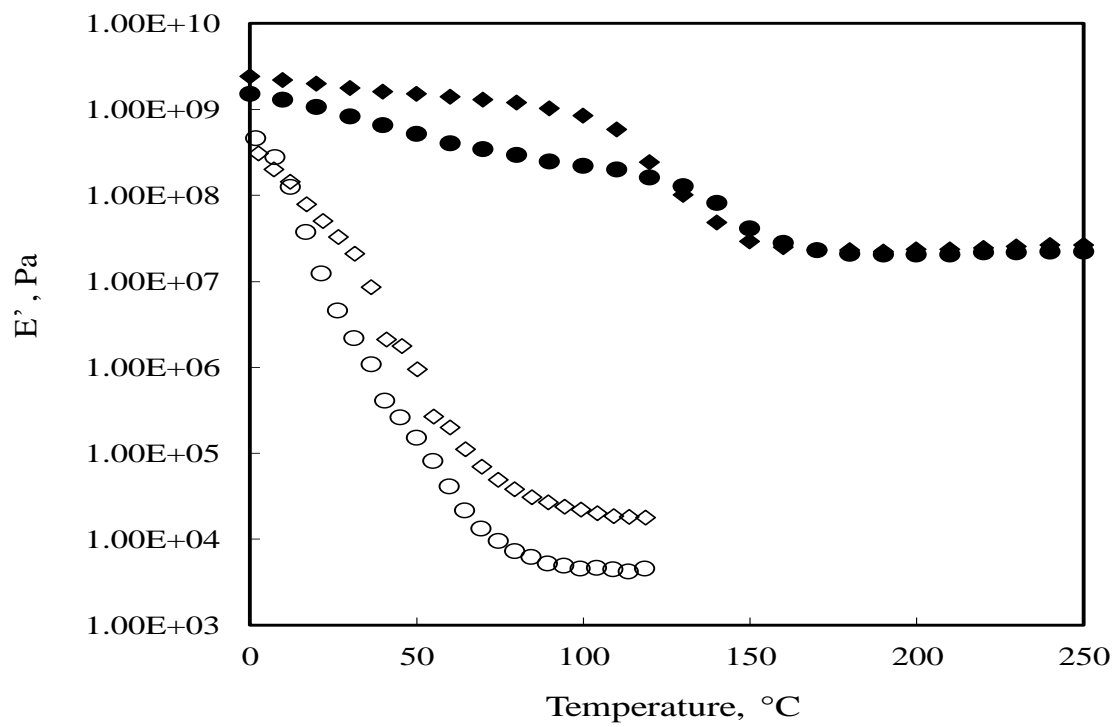
**Fig. 4-14 Thermogram of dual-cured adhesives.**

- : NPGDA
- : TMPTA
- ▲: DPHA



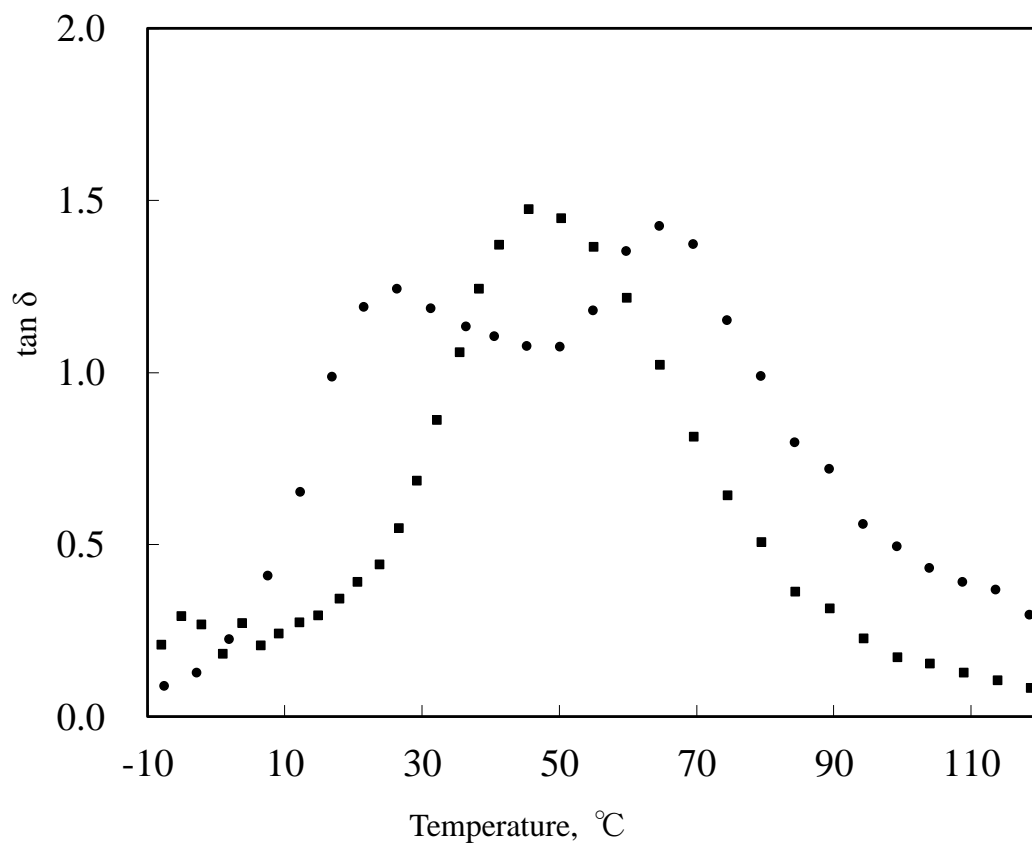
**Fig.4-15 Water absorption of dual-cured adhesives.**

● : NPGDA, ■ : TMPTA, ▲ : DPHA



**Fig. 4-16 Thermogram comparison of NPGDA and TCDDA adhesives.**

**Open symbols: UV-cured adhesives;**  
**Closed symbols: dual-cured adhesives**  
**◇: TCDDA**  
**○: NPGDA**

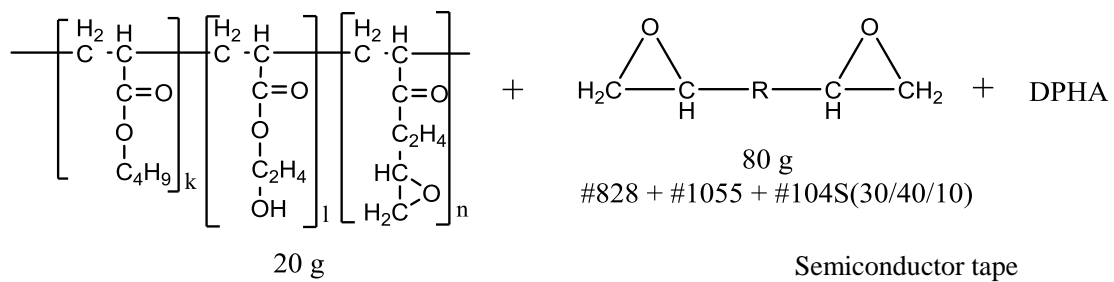


**Fig. 4-17 Tangent delta of dual-cured adhesives.**

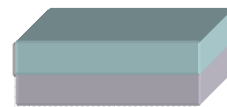
●: NPGDA

■: TCDDA



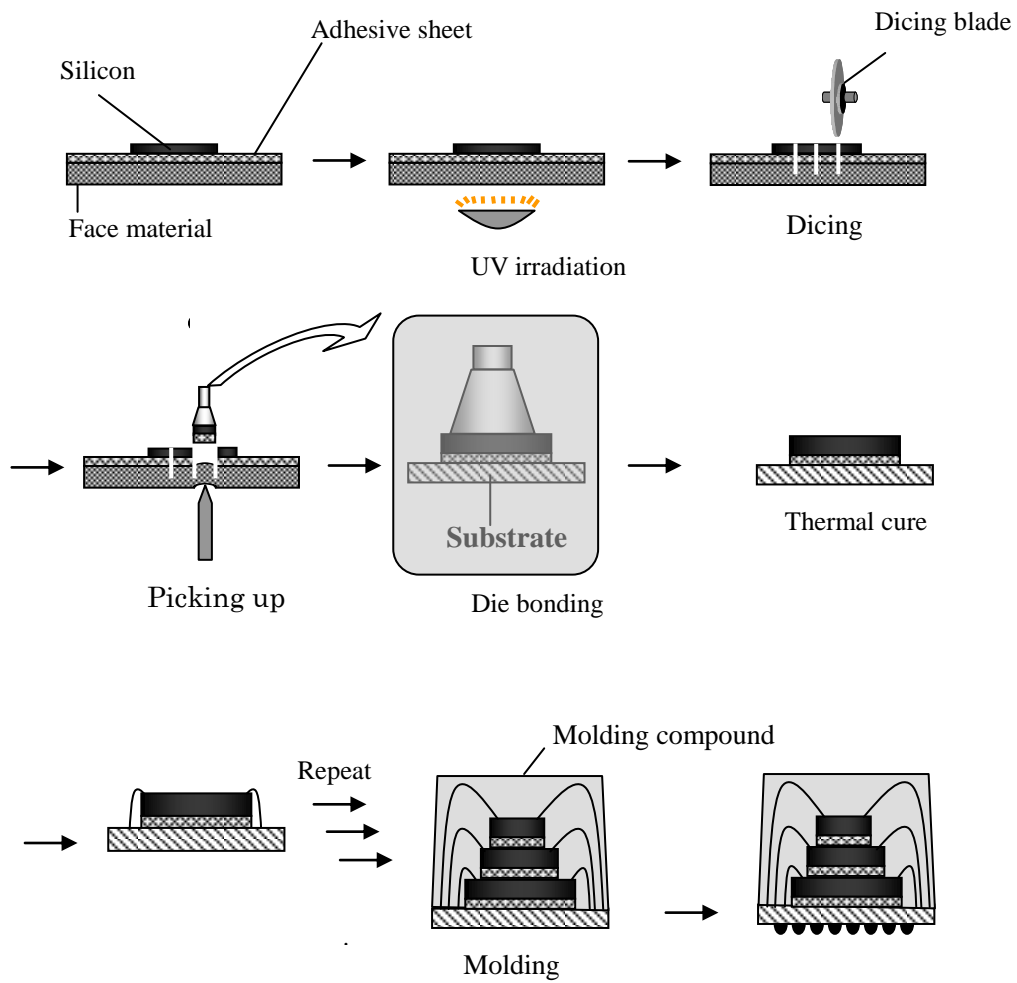


I-184(3g / DPHA100g) DICY / 2PHZ(1mol / 1mol)  
 90°C 3 min

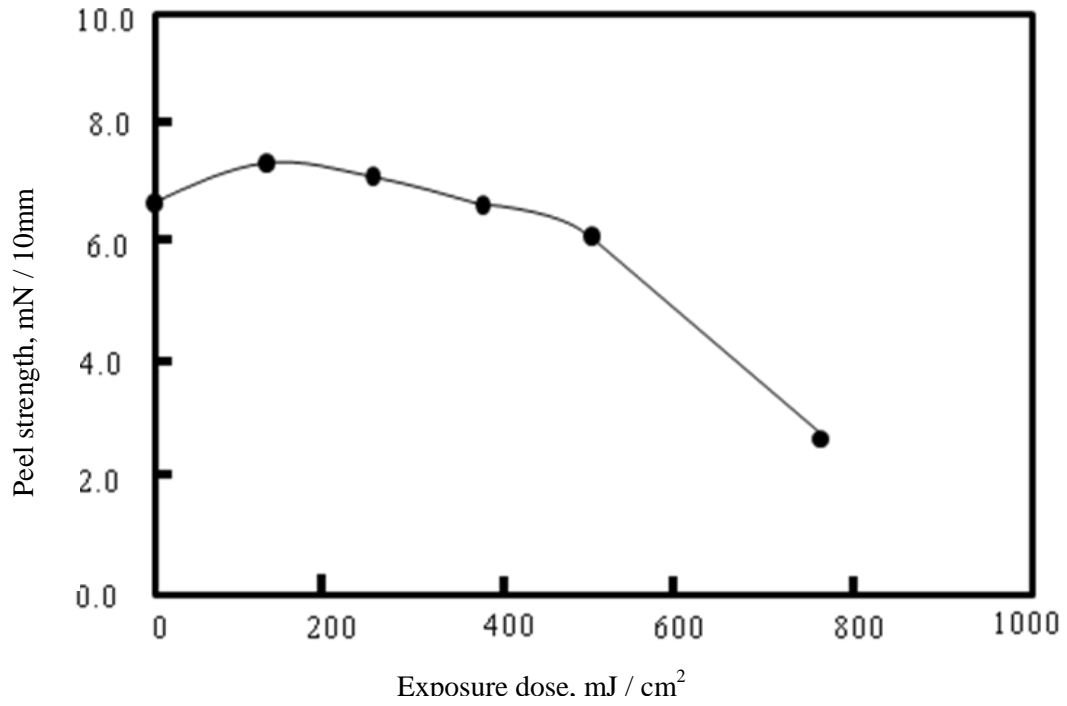


Sub: poly(ethylene-co-methacrylic acid)

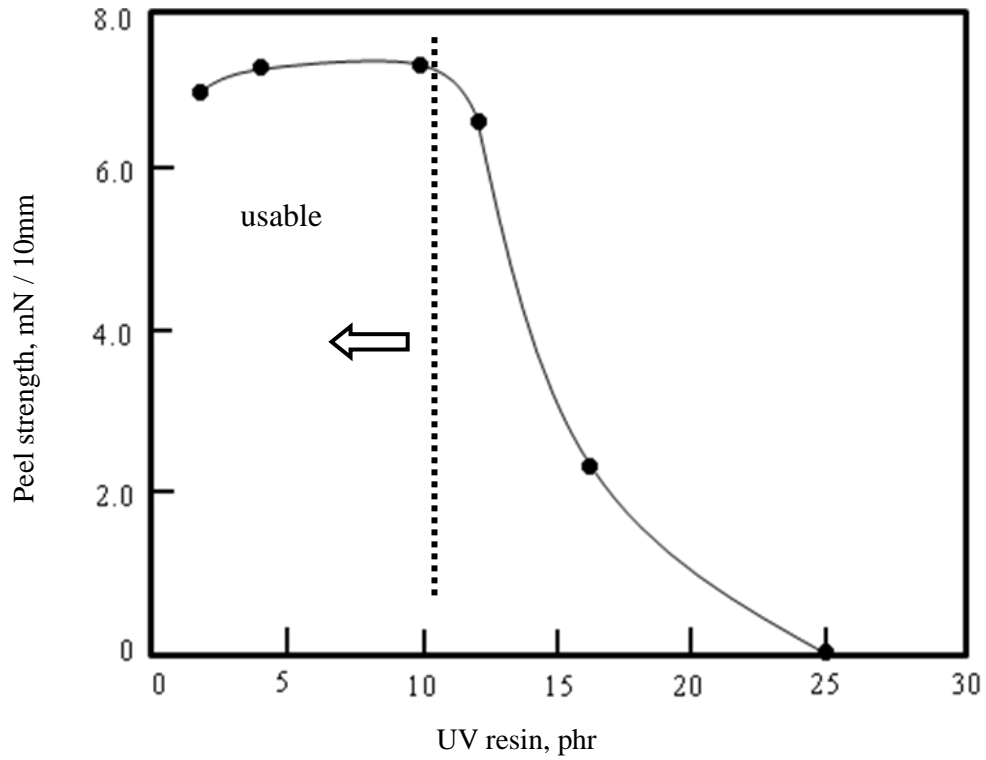
**Fig. 4-18** Scheme of synthesis of semiconductor tape.



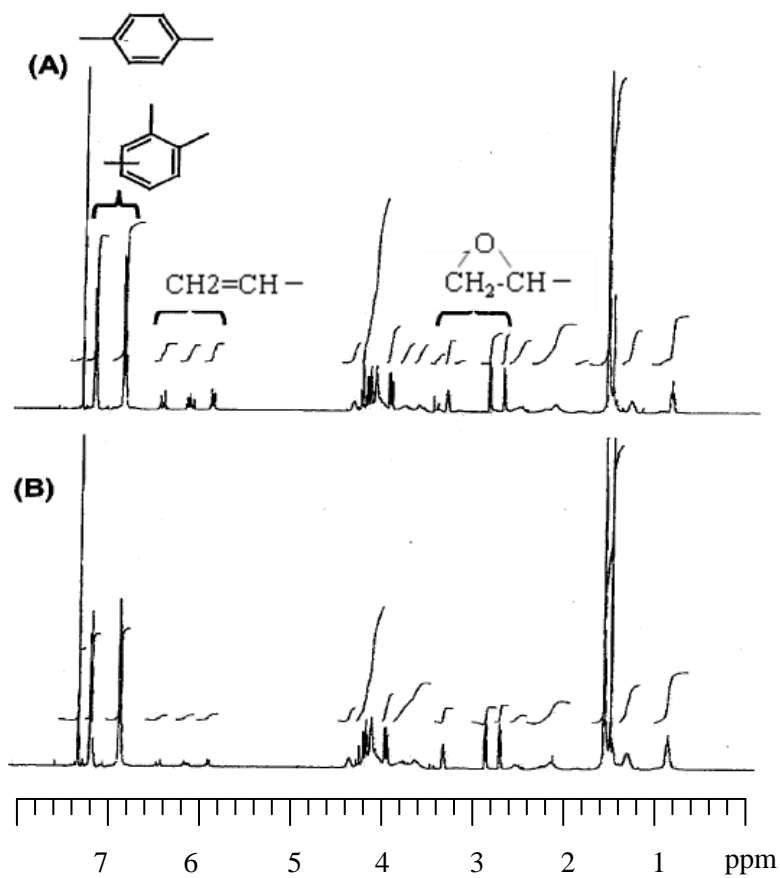
**Fig4-19 Schematic assembling procedure for a stacked IC package by using adhesive sheets.**



**Fig.4-20 Effect of exposure dose on the peel strength.**  
**Copolymer / epoxy resin / DPHA = 20 / 80 / 10 (phr.)**

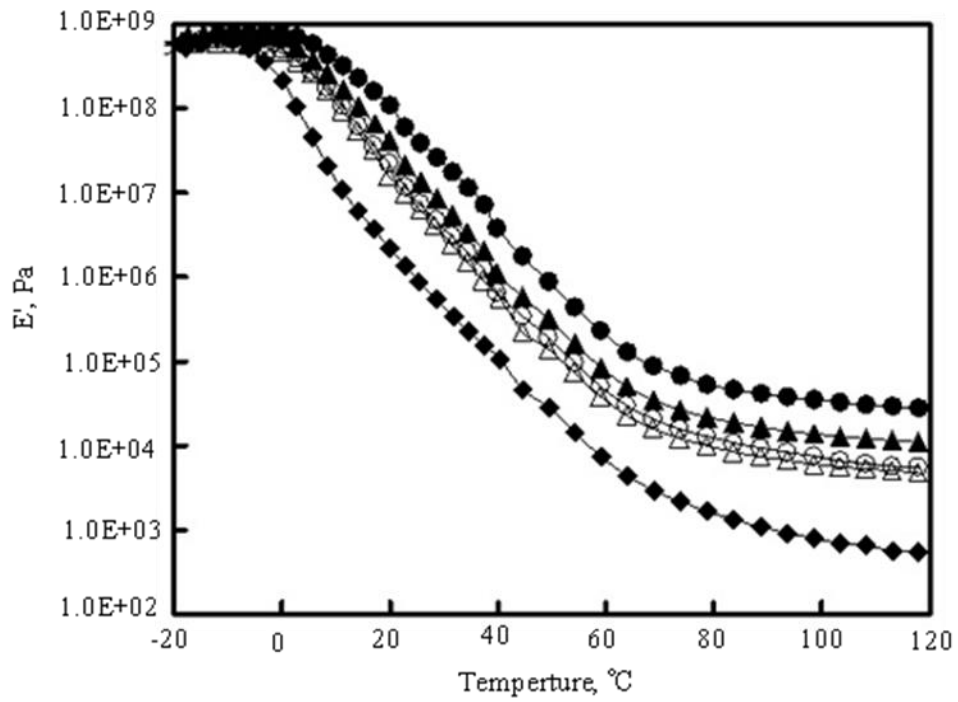


**Fig. 4-21 Effect of DPHA content on the peel strength.**  
 Copolymer / epoxy resins = 20 / 80, Exposure dose : 130 mJ / cm<sup>2</sup>



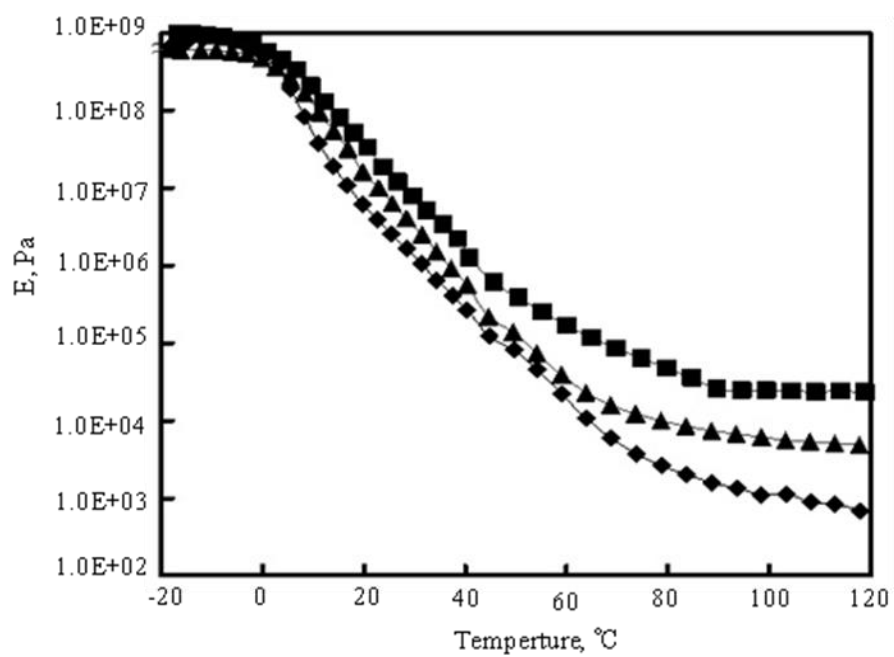
**Fig. 4-22 <sup>1</sup>H NMR spectra for (A) neat and (B) UV-irradiated composition.**

**Copolymer / epoxy resins / DPHA = 20 / 80 / 10,  
Exposure dose : 130 mJ/cm<sup>2</sup>**

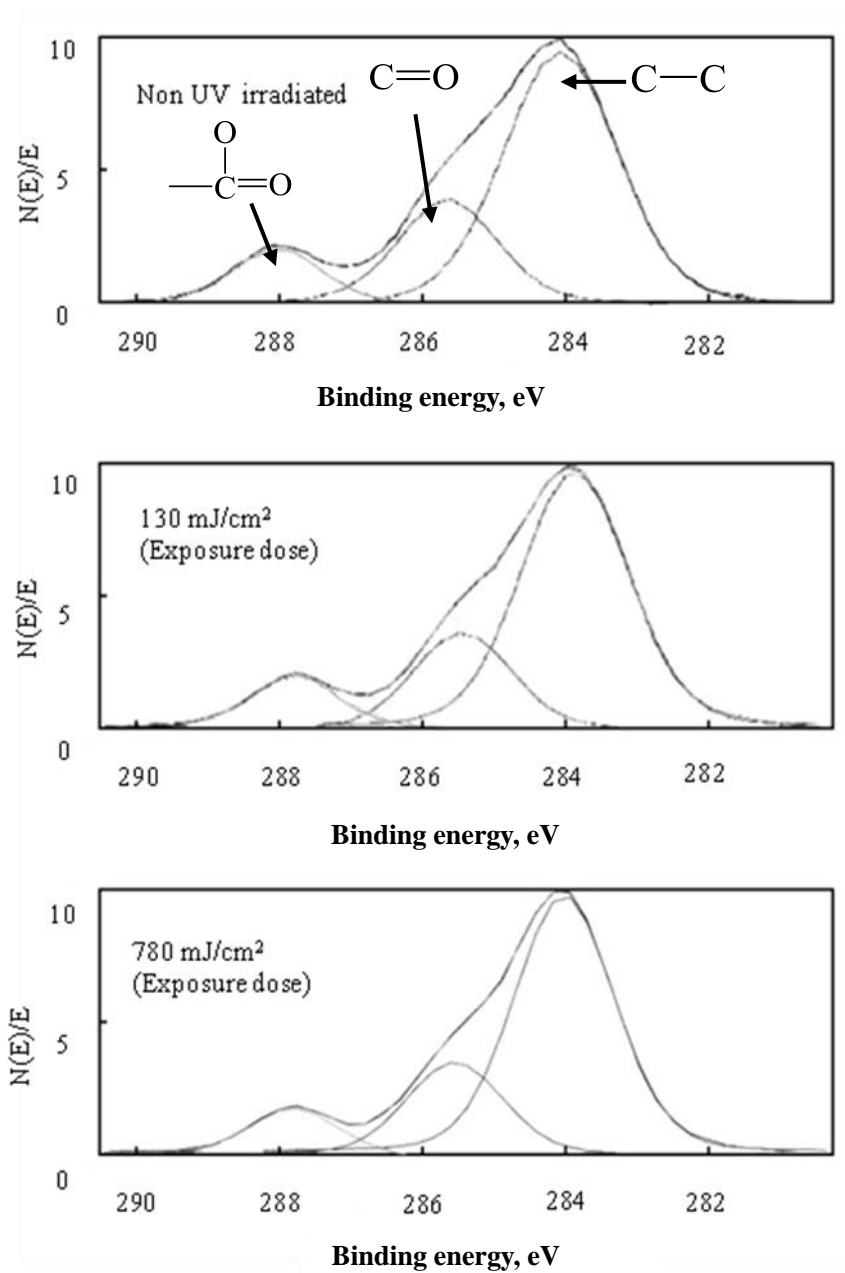


**Fig. 4-23** Thermograms of the storage modulus of adhesive exposed to various doses.

Exposure dose( $\text{mJ} / \text{cm}^2$ ) :  $\blacklozenge$  ; 0,  $\blacktriangle$  ; 130,  $\circ$  ; 260,  $\blacktriangle$  ; 390,  $\bullet$  ; 780

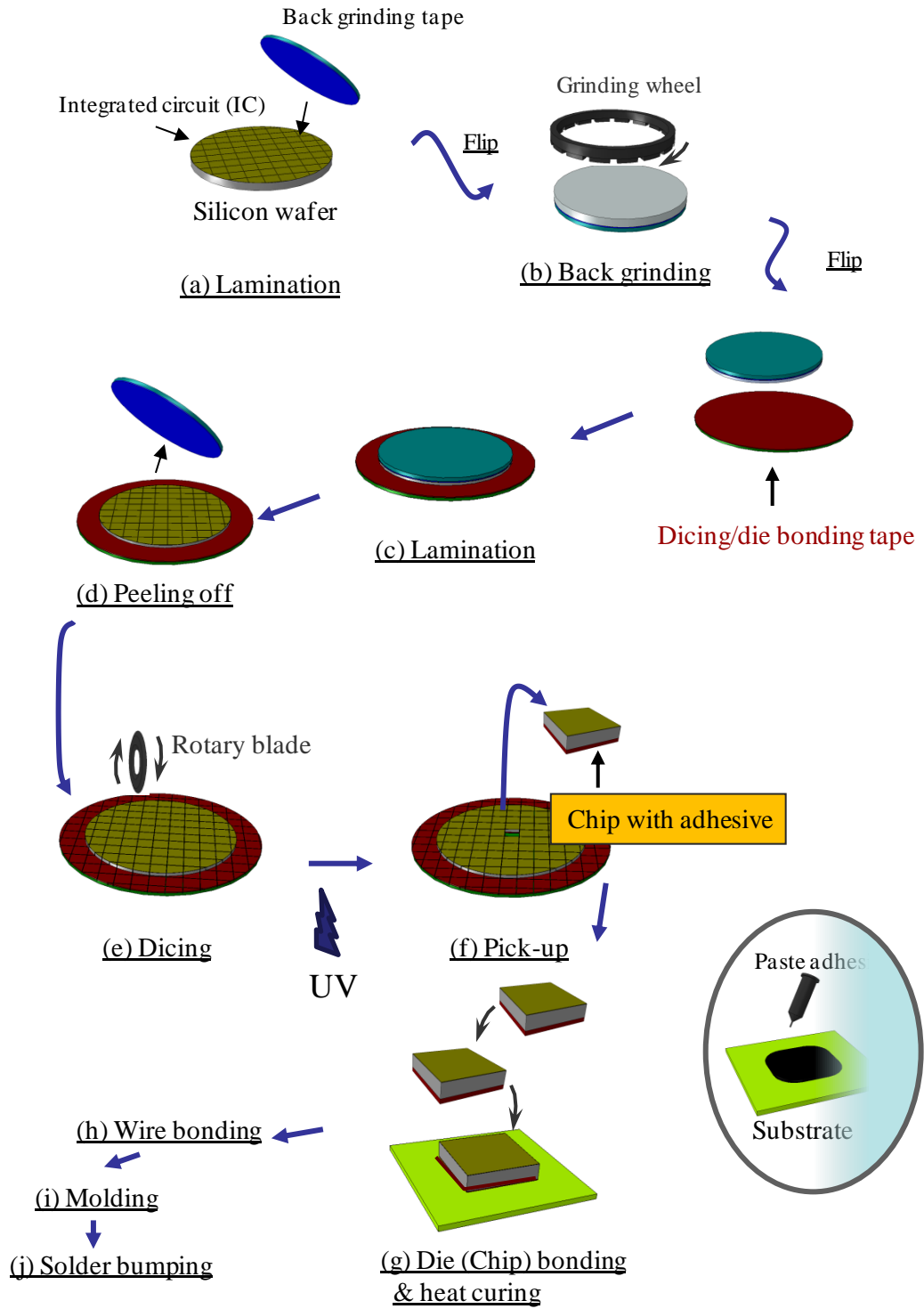


**Fig.4-24** Thermograms of the storage modulus of adhesives containing different amounts of DPHA.  
 Copolymer / epoxy resins = 20 / 80,  
 DPHA (phr.) ◆; 2, ▲;10, ■;25



**Fig. 4-25** Decoupled C1s XPS spectra for adhesive before UV exposure and exposed to 130 or 780 mJ / cm<sup>2</sup> Copolymer / epoxy resin / DPHA = 20 / 80 / 10(phr.)





**Fig. 4-26 Semiconductor manufacturing process applying hardenable pressure sensitive adhesive tape (example: Ball grid array)**



## 第5章 総括

本研究は、半導体加工用の粘着力制御を応用した新規テープの開発を目的とした。粘着剤と基材の粘弾性ならび粘着剤と被着体の界面に着目して研究した。

まず、粘着性能の発現に関与する因子を明らかにするために、電子線架橋で液状不飽和ポリエステル粘着剤化を探究した。硬化樹脂中に残存する二重結合が、粘着力を高める要因であることを確認したが、耐光性保持には逆効果であった。この発見を粘着力制御に応用して、紫外線および熱をトリガーとする2種類の半導体加工用粘着テープを開発した。一つは大口径・極薄化するシリコンウェハのダイシング用粘着テープであり、もう一つは極薄 IC チップを高速で回路基板や異種 IC チップへ多段接合する三次元高密度実装用粘着テープである。いずれも独創的な機能を保有しており半導体加工工程で実用化され、後者は工程材料としてだけでなく電子デバイスの接着部材として応用展開されている。具体的な研究成果を以下に記す。

第1章では、粘着テープの技術的変遷を概観した上で、半導体加工用に粘着テープが要求されるようになった背景を説明した。電子デバイスの高機能化に伴い進化を続ける半導体集積回路と三次元高密度実装、その製造プロセスで用いられる材料は多機能化と高信頼性が要求される。そのために、大口径・極薄シリコンウェハのダイシングと小片化された IC チップを回路基板や異種 IC チップへ載置接合する際に、新たな機能を発現する粘着材料が必要であった。

第2章では、紫外線硬化型ダイシングテープを着想する糸口となった電子線硬化型液状不飽和ポリエステル樹脂の粘着剤化について検討を行い、以下の内容を見出した。

不飽和ポリエステル (UPE) の化学構造を検討した結果、テトラヒドロ無水フタル酸やエンドメチレンヒドロ無水フタル酸のような嵩高い脂環式構造体ならびに2-エチル-1,3-ヘキサジオールのような分岐構造を導入すると高い粘着力が得られることが観測された。

UPE にジエチルアミノエチルメタクリレート (DEAEMA) を添加して電子線硬化すると、目標とする強粘着タイプ (> 800 g/25 mm) に近い粘着性能を示した。UPE-DE は電子線照射した樹脂中にグラフト共重合体の存在が示唆され、その分子運動性が粘弾性体化に作用して高い粘着力を示すと考察した。なお、硬化樹脂中に残存する MAH の二重結合が粘着力の発現に効果的であったが、耐光性の保持には逆効果であった。ポストキュアで二重結合が開裂して架橋密度が増大すると急激に粘着力が低下した。

第3章では、紫外線をトリガーとして照射前後で粘着力が急激に変化するダイシングテープを

検討し、次の結果を得た。

アクリル酸エステル共重合体に3官能オリゴエステルトリアクリレート (OETA) を所定量添加した組成物は、ダイシング時にICチップを固定保持し、かつ紫外線照射で粘着力が低下して10 mm 角のシリコンチップを正確にピックアップできた。

3官能以上の紫外線硬化型モノマーを添加した3種類の配合は、紫外線照射により粘着力がTMPTAで約1/2、PETTAで約1/3、DPHAで約1/10に低下した。

また、紫外線照射後の体積収縮率を測定した結果、官能基数に伴い体積収縮率が増大し、DPHA添加系では5.4%の収縮率を示した。福沢の接着理論式に測定値を挿入したところ、紫外線照射後の粘着力は計算値と実測値が相関し、粘着剤弾性率と体積収縮率に反比例し、膨潤率の変化挙動と類似していることが判明した。

シリコンウェハへの粘着剤転移を最少化して電子デバイスの信頼性を向上する目的で、アクリル酸エステル共重合体に二重結合の導入を試みた。このアクリロイル基含有共重合体を用いてダイシングテープとして性能評価した。シリコンウェハへの粘着剤残渣は紫外線反応型モノマーをブレンドした組成に比較して凡そ1/100に低減された。アクリロイル基含有共重合体は紫外線照射で系全体が三次元網状化しているためと考えられた。

解結合エネルギーは粘着剤の弾性率に強く影響され、基材の弾性率にはあまり影響されないことが判明した。ただし、解結合力曲線のピーク値は基材の弾性率が大きくなるほど増加し、また粘着剤弾性率が小さいほど大きな値を示した。ダイシング時のチップ保持能とピックアップ性能を兼備させる設計指針となった。

第4章では、ダイシング機能を有する粘着剤を基本とし、それに熱硬化性エポキシオリゴマーを添加することにより、紫外線硬化および熱硬化の2段階で硬化する新規粘接着剤の開発を行い、次の結果を得た。

GMAをコモノマーとして導入したアクリル酸エステル共重合体と、液状ならびに固形のビスフェノールA型エポキシオリゴマーおよび潜在性硬化剤としてDICY / 2PHZを添加した混合物は、良好なダイシング性を示し、次のダイボンディング工程では所定の加熱により強固な接着性能を示した。

粘接着剤の1成分であるDPHAの添加量を増大すると、一定量以上で接着強度の低下が認められた。XPSで粘接着剤表面の酸素原子濃度を測定すると、紫外線硬化反応が進むに連れてその濃度が低下していた。接着強度の低下は、粘接着剤の含酸素官能基濃度が被着体との界面よりも粘接着剤内部の方が高くなることが原因であると推察された。

この紫外線/熱併用型粘接着剤は、表面張力が<30dyne/cmを示すフィルム基材と貼り合せてテ

ープにすると、フルオートダイボンダーで半導体をピックアップする際、フィルム界面で剥離してそのまま回路基板に転着できた。一般に、テープは基材と剥離すると不良と見なされるが、発想を逆転させることにより、粘接着剤と基材との界面相互作用を考慮して、新たな高密度実装用粘接着テープを完成させた。

以上の研究成果により、従来のペースト状エポキシオリゴマーが有する種々の問題が解決され、新規なダイシング機能とダイボンディング機能を兼備した紫外線/熱併用型粘接着剤として実用化された。

以上のように、本論文では、粘着力を自在に制御できる材料を開発する目的で、粘着剤と基材の粘弾性ならび粘着剤と被着体の界面に着目して研究した。その結果、半導体加工工程で新たな機能を発現する2種類の粘接着テープを実用化した。紫外線硬化型ダイシングテープは、現在では半導体加工工程で65%を超える導入率を示し、実質的な世界標準となった。もう一つの紫外線/熱併用型粘接着剤はICチップの多段化工程でフィルム状粘接着剤として利用されている。今後は電子機器のモバイル化に伴い着実に普及すると予想される。

ところで、今後のトレンドとして電子機器の“ウェアラブル化”が注目されている。この電子機器は可撓性があり湾曲できることが特徴である。そのような電子機器に搭載される半導体ならびに接合剤や封止材は、適度な柔軟性のみならず、JEDEC規格に合格する高信頼性が求められる。これからの材料設計では、回路基板/接合剤/半導体チップ/封止材の界面挙動の定量的解析がより重要となろう。特に非破壊での界面解析には強い期待を寄せている。



## 付録

### 1. 代表的な粘着テープの製造方法

アクリル酸エステル共重合体に架橋剤や粘着付与剤などを添加し、有機（または水系）溶剤で塗布可能な粘度に調整後、PETなどのフィルムやクラフト紙のような各種基材に塗布し、長大な乾燥炉内を通し溶剤揮発後にリリースライナーと貼り合せてロール状に巻き取る。

厚みが数10 $\mu\text{m}$ にドライフィルム化された粘着剤層は、使用目的に達するまでロール状で保存されることが多い。本来の粘着性能やこのロール形状を通年で維持するために粘着剤は一定域の弾性率を保つよう工夫される。常温下で粘着性を発現する貯蔵弾性率は10<sup>5</sup>Pa（Dahlquistクライテリオン）近傍である。

また、耐熱性や耐水性または耐薬品性などの実用性を同時に満たす場合は、適切な架橋系を選択して材料設計することが多い。例えばアクリル酸やアクリル酸-2-ヒドロキシエチルを数モル%共重合したポリマーにポリイソシアネート系、エポキシ系、金属キレート系硬化剤を適量添加して加熱硬化する（Fig.A-1）。

それぞれの架橋系には特徴がある。例えば、汎用タイプであるポリイソシアネート架橋は広範な粘着性能を設計できる反面、水分の影響を受けて反応時間が短く物性のバラつきを生じる。いずれにしても、アクリル酸エステル共重合体の分子構造と然るべき架橋剤の種類と量を適合させ、希釈溶媒を揮散させる際の温度や時間（硬化反応）を制御して目的の物性を得る。この架橋反応を終結させるには、乾燥炉を経てロール状となった粘着テープを室温下で数日間静置する。なお、架橋反応に加えて粘着剤と各種基材との密着性を向上させる目的で、ポリエチレンやポリプロピレン基材の表面に予めコロナ放電処理を施して粘着剤とラミネートする方法も一般的である。工業用途で電気特性や光学特性、制振性などを付与する場合は然るべき添加剤や無機フィラーを更に添加する。

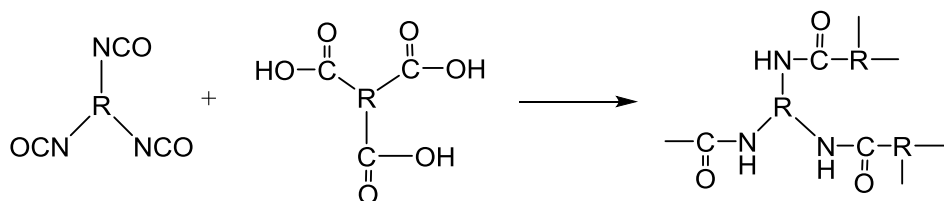
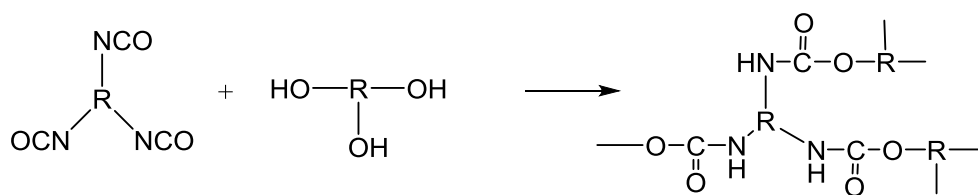
### 2. 代表的な粘着性能の評価法

粘着性能は大別すると、T<sub>g</sub>の低いポリマーの分子運動性を示すベタつき感と高分子の凝集性を表わす耐クリープ性となる。それぞれを定量的な物理量で表現する評価方法はあるが、通常は複数の評価結果を取得して粘着性を考察する。次に代表的な評価方法を示す。

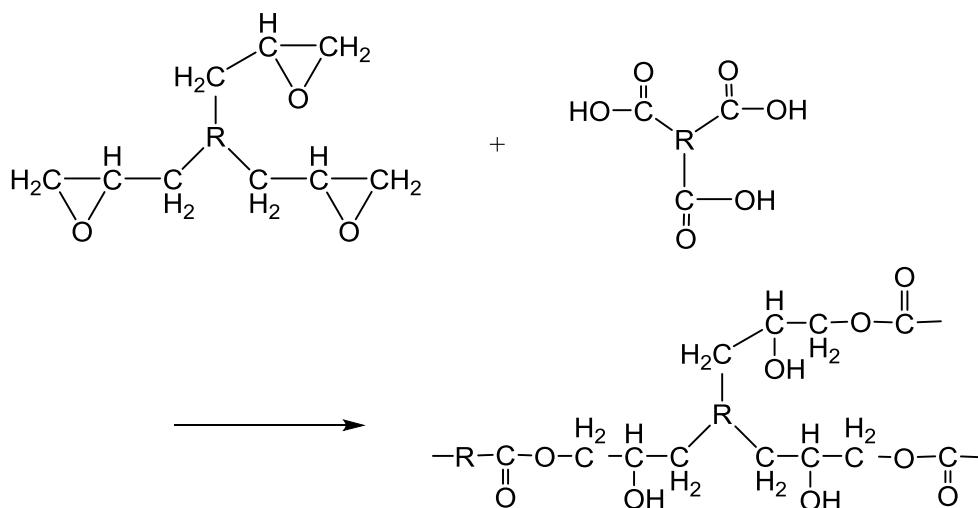
粘着テープを規定の被着体に金属ロールにて圧着後、180度方向（90度方向もあ

る)に剥離した時の強さを求めるピール力 (Fig.A-2)、規定の被着体に金属ロールにて圧着後、試験片が垂直に剥がれるようテープ下部に所定の荷重を加え、所定の温度で試験片のずれ量または落下時間を評価する定加重保持力(Fig.A-3)、傾斜した粘着剤面に鋼球を転がし停止する最大鋼球の直径で評価するボールタック (J. DOW 法) (Fig. A-4) や、Polyken テスタを用いて (SUS 製プローブ：荷重 100 g、接触時間：1 秒、引き離し速度：1 cm / 秒) 測定されるプローブタック (JIS Z0237) (Fig.A-5) が一般的である。耐熱性や耐水性または耐候性や耐薬品性などの実用特性は粘着テープが使用される分野で異なっていることが多く、JIS 化されていない場合もある。例えば、本研究で議論する剥離角度が0度、すなわち垂直剥離力 (ピックアップ力と表記) は実用特性を評価する一手法として著者等が考案したものであり、JIS には規定されていない。

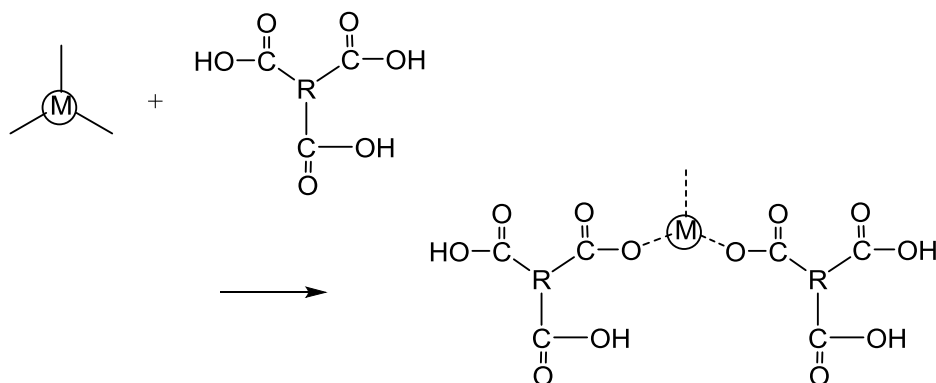




**a) Isocyanate method**

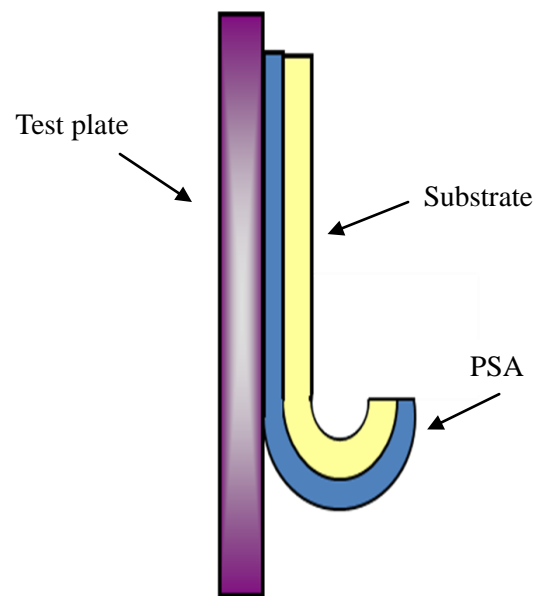


**b) Epoxide method**

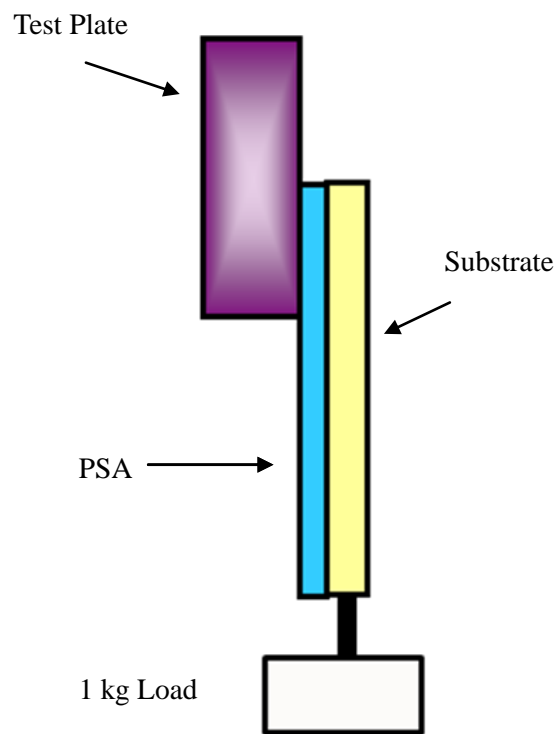


**c) Metal chelate method**

**Fig. A-1 Crosslinking reactions.**



**Fig. A-2 Method for peel strength measurement.**



**Fig. A-3 Method for holding power.**

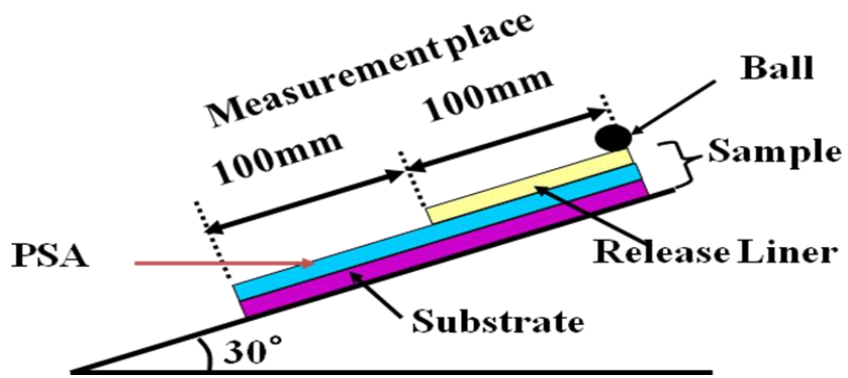


Fig. A-4 Ball tack test.

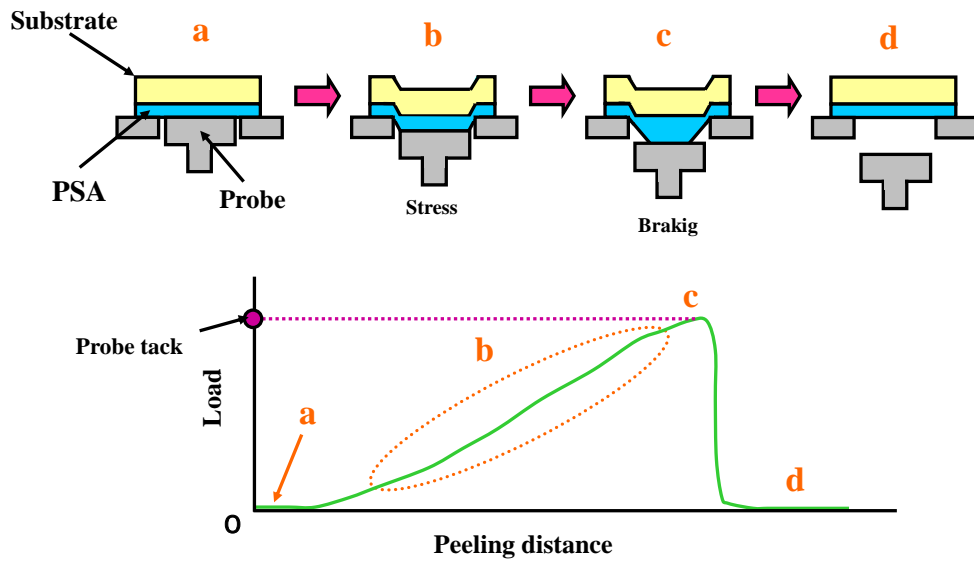


Fig. A-5 Probe tack method.

## 略号表

### 化合物

- BA : アクリル酸ブチル (試薬)
- MMA : メタクリル酸メチル (試薬)
- AA : アクリル酸 (試薬)
- MA : メタクリル酸メチル (試薬)
- 2HEA : アクリル酸-2-ヒドロキシエチル (試薬)
- AIBN : アソイソブチロニトリル (試薬)
- HDDA : 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート (共栄社化学)
- NPGDA : ネオペンチルグリコールジアクリレート (共栄社化学)
- MPDA : 3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート (共栄社化学)
- TCDDA : ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート (共栄社化学)
- TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート (日本化薬)
- PETTA : ペンタエリスリトールテトラアクリレート (サートマー)
- DPHA : ジペエンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬)

### エポキシオリゴマー

- #828 : ビスフェノール A 型グリシジルエーテル (ジャパンエポキシレジン社エポキシ当量 184-194)
- #1055 : ビスフェノール A 型グリシジルエーテル (ジャパンエポキシレジン社エポキシ当量 800-900)
- #104S : オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬社製エポキシ当量 200-240)
- トリフェニルメタン型エポキシ樹脂 : (日本化薬製 EPPN・502H)
- クレゾールノボラック型フェノール樹脂 : (昭和高分子製 BRG-556)

### 硬化剤・架橋剤

- I-184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバ・スペシヤリテイ・ケミカルズ)
- CL : トルイレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体 (日本ポリウレタン)
- 2PHZ : 2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール (四国化成工業)
- 2MZ/Al (acac) : アルミニウムトリアチルアセトネート (四国化成工業(株))
- 2MZ/BF<sub>3</sub> : 2-メチルイミダゾール/三フッ化ホウ素 (四国化成工業、ステラケミファ)
- DICY : 潜在性硬化剤ジシアンジアミド (アデカ)、
- CP・66 : 2-ブテニルテトラメチレンスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート (アデカ)

- ADH : アジピン酸ジヒドラジド (日本ヒドラシン工業社)
- 2MZ : 2-メチルイミダゾール (四国化成、川研ファインケミカル)
- MOI : メタクリル酸エチルイソシアナート (試薬)
- PDMS : ポリジメチルシロキサン (東レ・ダウコーニング)
- MEK : メチルエチルケトン (試薬)
- 両面テープ : タックライナー (リンテック)
- シリコンウェハ : 三菱マテリアル社、表面平均算術粗さ  $Ra = 0.02 \mu m$

#### 一般分析装置

- ◇ GPC : ゲルパーミエーション・クロマトグラフ (ウォータース社 600 型、東ソーHLC-8020)
- ◇ DTA : 熱重量測定装置 (島津製作所 DTG-60)
- ◇ GC : ガスクロマトグラフィ装置 (島津製作所 GC-6A)
- ◇ FT-IR : フーリエ変換赤外分光法 (日本分光 A-302 型)
- ◇ DSC : 示差走査熱量計 (パーキンエルマーDSC-1B 型装置)
- ◇ SPM : 走査型プローブ顕微鏡 (SII ナノテクノロジーSPA-300HV)
- ◇  $^1H$  NMR : 核磁気共鳴装置 (日本電子 270MHz)
- ◇  $^1H$  NMR : 核磁気共鳴装置 (バリアンテクノロジー・ジャパン・リミテッド INOVA 400 MHz)
- ◇ DMA : 動的粘弾性測定装置 (Rheometrics Dynamic Analyzer RDA II)
- ◇ DMA : 動的粘弾性測定装置 (オリエンテック Rheovibron DDV H EP)
- ◇ TMA : 体積収縮 (マック・サイエンス TMA-4000)
- ◇ SAT : 超音波探査映像装置 (日立建機 HYE-FOCUS)
- ◇ SEM : 走査型電子顕微鏡 (日立走査電子顕微鏡 S-3400N)
- ◇ TEM : 透過電子顕微鏡 (日本電子 JXM120)
- ◇ AFM : 原子間力顕微鏡 (日立ハイテクサイエンス SPA-300HV)
- ◇ XPS : X線光電子分光法 (ULVAC-PH ESCA-5600, X線源 Mg Standard, 15 kv, 400 W, 取り出し角度  $0:45^\circ$ )

#### 半導体関連装置

- ◇ 紫外線可視-近赤外線分光光度計 : 島津製作所製紫外線-3101PC
- ◇ UV 検出器 : ショエフルインスツルメント SF770 型
- ◇ ウエザオメーター : スガ試験機 WE-6X-HC 型キセノン光
- ◇ 横型荷重測定機 : アイコーエンジニアリング 2152HTP 型

- ◇ プッシュプルゲージ : アイコーエンジニアリング 9500 型
- ◇ フルオートダシングソー : DISCO DAD2H / 6T
- ◇ ダイシング装置 : 東京精密 AWD4000B
- ◇ 封止装置 : アピックヤマグ G-cube
- ◇ IR リフロー : 相模理工
- ◇ ボンドテスター : デイジーDage 4000
- ◇ クリープテスター : 日東理工工業
- ◇ 熱圧着装置 : キャノンマシナリーBESTEM D02
- ◇ マニュアルボンダ : West Bond Epoxy&Electric Die Bonder 7200B/7316B)
- ◇ フルオートダイボンダー : 新川 PA-10.2
- ◇ 紫外線照射装置 : リンテック RAD-2000
- ◇ 紫外線照射装置 : アイグラフィック UP150M

#### 一般物性

- ◇ 定速伸張型引張り試験機 : オリエンテック
- ◇ Polyken タイププローブタックテスター : モデル RPT-100
- ◇ 引張試験 : 島津製作所 AG-IS

#### 用語

- JIS : Japanese Industrial Standards 日本工業規格
- Tg : Glass Transition Temperature ガラス転移温度
- PSA : Pressure-Sensitive Adhesive 粘着剤
- SP : Solubility Parameter 溶解性パラメータ
- PBA : Poly(butyl acrylate) ポリブチルアクリレート
- PET : Poly(ethylene terephthalate) ポリエステル
- Mw : Weight-Average Molecular Weight 重量平均分子量
- Mn : Number-Average Molecular Weight 数平均分子量
- SUS : Steel Use Stainless ステンレス鋼の品番
- PTFE : Poly(tetrafluoroethylene) ポリテトラフルオロエチレン
- PE : Poly(ethylene) ポリエチレン
- PP : Poly(propylene) ポリプロピレン
- ATR : 全反射吸収スペクトル法



## 関連論文

### 関連論文(1)

著者名 江部和義、近藤健

論文題目 UV 硬化型ダイシングテープの解結合力に及ぼす要因解析

雑誌名 日本接着学会誌 第 33 巻 第 7 号 251 頁～257 頁 1997 年 7 月

### 関連論文(2)

著者名 Kazuyoshi Ebe, Takashi Sasaki

論文題目 Electron beam curing of aliphatic unsaturated polyesters. I. Mechanistic study on converting to pressure-sensitive adhesives (不飽和ポリエステル電子線キュアリング I. 感圧接着剤への応用)

雑誌名 Journal of Applied Polymer Science 第 88 巻 第 7 号 1854 頁～1857 頁 2003 年 7 月

### 関連論文(3)

著者名 Kazuyoshi Ebe, Hideo Seno, Katsuhiko Horigome,

論文題目 UV curable pressure-sensitive adhesives for fabricating semiconductors. I. Development of easily peelable dicing tapes (半導体製造用 UV 硬化型粘着剤 I. 易剥離性ダイシングテープの開発)

雑誌名 Journal of Applied Polymer Science 第 90 巻 第 2 号 436 頁～441 頁 2003 年 2 月

### 関連論文(4)

著者名 江部和義、妹尾秀男、杉野貴志、山崎修

論文題目 半導体集積回路の高密度実装用粘接着剤 I. 紫外線/熱併用型組成物の検討

雑誌名 日本接着学会誌 第 40 巻 第 7 号 289 頁～297 頁 2004 年 7 月

### 関連論文(5)

著者名 Katsuhiko Horigome, Kazuyoshi Ebe, Shin-ichi Kuroda

論文題目 UV curable pressure-sensitive adhesives for fabricating semiconductors. II. The effect of functionality of acrylate monomers on the adhesive properties

(半導体製造用 UV 硬化型粘着剤 II. 粘着特性に及ぼすアクリル系モノマーの効果)

雑誌名 Journal of Applied Polymer Science 第 93 巻 第 6 号 2889 頁～2895 頁 2004 年 6 月

### 関連論文(6)

著者名 江部和義、妹尾秀男、杉野貴志、山崎修

論文題目 半導体集積回路の高密度実装用粘接着剤 II 銅箔との接着性に及ぼす多官能アクリレートの紫外線硬化反応の影響

雑誌名 日本接着学会誌 第 41 巻 第 4 号 128 頁～136 頁 2005 年 4 月

## 参考論文

### 参考論文(1)

- 著者名 Masazumi Amagai, Hideo Seno, Kazuyoshi Ebe  
論文題目 Cracking failures in lead-on-chip packages induced by chip  
backside contamination  
(LOC半導体のパッケージクラックに及ぼすチップ裏面付着物の影響)  
雑誌名 IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing  
Technology, Part B: Advanced Packaging 第18巻 第1号 119頁～126  
頁 1995年1月

### 参考論文(2)

- 著者名 江部和義、妹尾秀男、山崎修  
論文題目 3次元半導体実装への新規粘接着テープ  
雑誌名 日本接着学会誌 第42巻 第7号 280頁～286頁 2006年7月

### 参考論文(3)

- 著者名 Naoya Saiki, Osamu Yamazaki, Kazuyoshi Ebe  
論文題目 UV/heat dual-curable adhesive tapes for fabricating stacked  
packages of semiconductors  
(半導体高密度実装用UV/熱併用型粘接着テープ)  
雑誌名 Journal of Applied Polymer Science 第108巻 第2号 1178頁～1183  
頁 2008年2月

### 参考論文(4)

- 著者名 Naoya Saiki, Emi Nakajima, Hironori Shizuhata, Hideo Seno,  
Kazuyoshi Ebe  
論文題目 Thermally curable adhesive tapes with complex catalyst system for  
fabricating semiconductor packages  
(半導体パッケージ製造用複合触媒系熱硬化型接着テープ)  
雑誌名 Journal of Applied Polymer Science 第114巻 第1号 298頁～303頁  
2009年1月

### 参考論文(5)

- 著者名 Naoya Saiki, Sayaka Kainou, Hironori Shizuhata, Hideo Seno,  
Kazuyoshi Ebe  
論文題目 Ultraviolet/heat dual-curable film adhesives with  
pendant-acryloyl-functional-group-modified epoxy resin  
(UV/熱併用型粘接着剤におけるアクリロイルペンダント型エポキシオリ  
ゴマーの効果)  
雑誌名 Journal of Applied Polymer Science 第117巻 第6号 3466頁～3472  
頁 2010年6月

関連特許

	出願日	公開/(再)公表番号	発明(考案)の名称	登録番号
1	1980/5/30	昭 56-167716	感圧性粘着剤用不飽和ポリエステル樹脂組成物	1372340
2	1983/5/26	昭 59-217717	不飽和ポリエステル樹脂組成物から成るプロテクトフィルム用粘着剤又はプロテクト用粘着シート	1581925
3	1983/5/30	昭 59-219319	不飽和ポリエステル樹脂組成物を含有するプロテクトフィルム又はプロテクトフィルム用粘着剤	1581926
4	1985/12/27	昭 62-153377	ウエハダイシング用粘着シート	1608021
5	1986/3/3	昭 62-205179	ウエハ貼着用粘着シート	1576987
6	1986/3/3	昭 62-205180	粘着シート	1608022
7	1986/7/9	昭 63-017980	ウエハ貼着用粘着シート	1638457
8	1986/7/9	昭 63-017981	粘着シート	
9	1987/2/6	昭 63-193981	ウエハ貼着用粘着シート	1627582
10	1987/2/20	昭 63-205382	ウエハ貼着用粘着シート	1607084
11	1987/2/20	昭 63-205383	ウエハ貼着用粘着シート	1607083
12	1987/5/29	昭 63-299246	ウエハ貼着用粘着シート	
13	1987/6/12	昭 63-310132	ウエハ貼着用粘着シート	
14	1988/10/17	平 02-107574	セラミックス保護用テープ	2752658
15	1988/10/17	平 02-107688	未焼成セラミックス固定用樹脂組成物および固定用テープ	2706487
16	1989/4/10	平 02-269171	ウエハ貼着用粘着シート	2823883

17	1990/11/27	平 04-192542	ウェハ貼着用粘着シート	3060417
18	1990/12/28	平 04-233249	ウェハ貼着用粘着シート	3073239
19	1992/2/24	平 05-230426	ウェハ貼着用粘着シートおよびチップのピックアップ方法	2728333
20	1992/2/24	平 05-235150	ウェハ貼着用粘着シート	2726350
21	1992/10/27	平 06-134941	ウェハ貼着用粘着シート用基材及びウェハ貼着用粘着シート	2703467
22	1993/7/27	平 07-086212	ウェハ貼着用粘着シート	3299601
23	1994/3/31	平 07-135189	ウェハ貼着用粘着シートおよびこれを用いた半導体装置	3410202
24	1994/7/12	平 08-027239	エネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物およびその利用方法	2984549
25	1995/3/10	平 08-245932	帯電防止粘着シート	3499957
26	2001/5/17	2002-343747	ダイシングシート及びダイシング方法	4886937
27	1988/7/21	平 02-032181	粘接着テープおよびその使用方法	1987034
28	1993/7/27	平 07-045557	ウェハ貼着用粘着シート	3348923
29	1995/11/1	平 09-129577	ウェハ貼着用粘着シートおよびこれを用いた半導体装置の製造方法並びにその半導体装置	3523947
30	1997/1/21	平 09-263734	ポリイミド接着シートおよびポリイミド用工程フィルム	3592018
31	1997/1/21	平 09-266183	ウェハダイシング・接着用シートおよび半導体装置の製造方法	3280876
32	1997/6/2	平 10-335271	ウェハ貼着用粘着シートおよび半導体装置の製造方法	
33	2001/3/30	2002-299378	導電体付接着シート、半導体装置製造方法および半導体装置	
34	2001/3/30	2002-299389	半導体チップ担持用接着テープ・シート、半導体チップ担持体、半導体チップマウント方法・半導体チップ包装体	3542080

35	2001/5/18	2002-343816	樹脂タイバー形成用テープ、樹脂タイバー、樹脂タイバー付リードフレーム、樹脂封止型半導体装置およびその製造方法	
----	-----------	-------------	--	--

参考特許

	出願日	公開/(再)公表番号	発明(考案)の名称	登録番号
1	1987/2/26	昭 63-153814	ウエハ貼着用粘着シート	2139986
2	1987/3/27	昭 63-241086	研磨用粘着シート	
3	1987/5/27	昭 63-296222	ウエハ研磨用保護シートおよびこのシートを用いたウエハ面の研磨方法	2118131
4	1987/9/1	平 01-064771	半導体ウエハの研磨方法	
5	1987/9/1	平 01-064772	研磨用粘着シート	
6	1987/9/1	平 01-064773	半導体ウエハの研磨方法	
7	1995/7/18	平 09-031425	ウエハ加工用粘着シートおよびその製造方法	3523939
8	1996/3/15	平 09-253964	粘着テープ用基材、該基材を用いた粘着テープ、および該基材の製造方法	3177149
9	1996/5/2	平 09-298173	ウエハ保護用粘着シート	3620810
10	1997/7/1	平 11-026406	ウエハ研削方法	3330851
11	1998/3/11	平 10-337823	基材および該基材を用いた粘着テープ	
12	1998/8/18	2000-068237	ウエハ裏面研削時の表面保護シートおよびその利用方法	3410371
13	1998/10/29	2000-129227	半導体ウエハ保護用粘着シートおよびその使用方法	

14	1999/1/25	2000-212526	粘着シート	4675441
15	1999/10/27	2001-127029	ウェハ裏面研削時の表面保護シートおよび半導体チップの製造方法	4364368
16	2000/12/28	2002-203827	半導体ウェハの裏面研削方法	
17	2000/12/28	2002-203828	ウェハの裏面研削方法	
18	2001/5/18	2002-338936	半導体ウェハ加工用粘着シートおよび半導体ウェハの加工方法	4812963
19	2001/5/24	2002-348554	ワーク固定用シートおよびワーク加工方法	
20	2001/11/12	2003-147300	ウェハ裏面研削時の表面保護シートおよび半導体チップの構造	
21	1987/7/24	平 01-037364	チップ体搬送用カバーテープとその製造方法	
22	1987/7/24	平 01-037365	チップ体搬送用カバーテープとその製造方法	
23	1997/11/6	平 11-139488	チップ体搬送用カバーテープおよび封止構造体	3993924
24	1997/12/1	平 11-165762	チップ体搬送用カバーテープおよび封止構造体	
25	1997/12/10	2004-031956	チップ体製造用の粘着シート	3819378
26	1997/12/10	平 10-233373	チップ体の製造方法	3468676
27	1998/2/10	2004-119992	チップ体製造用粘着シート	4757442
28	1998/2/10	平 10-284446	チップ体の製造方法およびチップ体製造用粘着シート	3535968
29	1998/8/21	2000-063773	粘着シートおよびその使用方法	3476685
30	1999/4/16	2000-136362	両面粘着シートおよびその使用方法	3784202
31	2000/2/7	2001-217212	半導体チップの製造方法	4392732

32	2002/4/11	2003-301151	両面粘着シートおよびその利用方法	
33	2004/10/29	2005-089763	両面粘着シート（およびその使用方法）	4180557
34	1987/9/1	平 01-061208	ウエハ切断方法	1798321
35	1988/7/28	平 02-038480	光硬化型接着剤形成用組成物および接着剤組成物	
36	1998/3/20	平 11-269436	帯電防止性粘着シート	4014283
37	1998/6/12	平 11-354556	樹脂封止チップ体の製造方法	3961672
38	1987/8/20	平 01-030839	電子部品用保護テープ	2068582
39	1988/11/22	平 02-071878	半導体製造工程用粘着ラベルシート	2051573
40	1995/8/12		半導体製造工程用粘着シート	3021645





## 謝辞

本論文の審査にあたり、有益なご指摘並びにご助言を頂きました群馬大学 理工学研究院 山延 健教授、群馬大学 甲本忠史名誉教授、群馬大学 理工学研究院 米山 賢准教授、群馬大学 研究・産学連携戦略推進機構 瀧上昭治准教授に心から感謝申し上げます。

本論文の審査並び本研究を遂行するにあたり、論理構成やデータ解析まで幅広くご指導頂いた群馬大学 理工学研究院 黒田真一教授に心より深く感謝申し上げます。

群馬大学荻原研究室在籍中の指導教官であった荒井健一郎先生には、本研究のみならず多岐に亘るご助言とご鞭撻を頂戴しております。心より感謝申し上げます。

放射線硬化型不飽和ポリエステル粘着剤化の研究にあたり、派遣先の旧日本原子力研究所 第4研究室の指導教官、佐々木隆先生ほか笠井 昇主任研究員には現在も細やかなご指導をいただき、心より深く感謝申し上げます。

第3章以降のUV硬化型ダイシングテープやダイシング・ダイボンディングテープの研究は、リンテック株式会社において沢山の同僚たちの協力で得られた成果です。OBである齋藤隆則博士、皆川俊夫旧研究所長には忍耐強くご指導並びご鞭撻をいただきました。妹尾秀男製品研究部長、高橋和弘電子材料研究室長、近藤 健デバイス材料研究室長、永元公市主幹研究員ほか支えて下さった多くの同僚に深く敬意を表します。

なお、これまでの研究成果を博士論文としてまとめるにあたり、専門的議論や文章訂正まで休日返上でご指導ご協力をいただいた杉崎俊夫（工博）構造解析研究室長には、心より厚く御礼を申し上げます。同じく専門的討議や文献調査にご尽力くださった山崎 修電子材料研究室長代理や堀米克彦電子材料研究室係長には深く感謝申し上げます。杉野貴志デバイス材料研究室主幹研究員、佐伯尚哉電子材料研究室係長には新規粘接着材の開発にあたり豊かな創造性と粘り強い探究心を発揮してくださり心から感謝申し上げます。

本研究で開発した製品を丁寧かつ厳しく評価して下さった半導体メーカーの開発ご担当者、ならびに今でもご指導ご鞭撻をいただいている先輩諸兄（二階堂雅之様、高橋健司博士、田久真也様、雨海正純博士、升本 睦博士、等多数）には、心の底から御恩を感じています。本当に有難うございました。なお、本研究成果を半導体業界へ先駆的に事業展開した、リンテック（株）現取締役常務執行役員 飯海 誠氏とリンテックシンガポール社 社長 坂本博支氏には深く感謝いたしております。

本研究で多くの特許出願ならび係争勝利にご尽力下さった故鈴木俊一郎弁理士、鈴木 徹弁理士、並木伸一 前知的財産部長には心より深く感謝申し上げます。

最後に、愛すべき家族へひとこと。

還暦迎えてのこの無謀な挑戦に小言も無く、小生の持病を考えて日常生活全般に気を配ってくれた妻、遠方からさり気ないメールで励ましてくれた子供達、心に潤いを与えてくれた愛犬や陸ガメたち、全てにおいて心から感謝し、自分史に刻み込むことを約束します。