

明 細 書

発明の名称：

ワーク加工用シートおよび加工済みワークの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体ウエハ等のワークの加工に好適に使用することができるワーク加工用シートおよび当該ワーク加工用シートを使用した加工済みワークの製造方法に関するものであり、特に、加工前または加工後のワークを積層した状態でワーク加工用シートを加熱する工程を含むワークの加工方法に好適に使用することができるワーク加工用シートおよび当該ワーク加工用シートを使用した加工済みワークの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造方法は、一般的に、ワーク加工用シート上において、ワークとしての半導体ウエハを個片化（ダイシング）して、複数の半導体チップを得るダイシング工程と、得られた半導体チップをワーク加工用シートから個々に取り上げる（ピックアップ）ピックアップ工程とを含む。上述したワーク加工用シートは、通常、基材と、当該基材の片面側に設けられた粘着剤層とを備えており、当該粘着剤層における基材とは反対側の面（以下「粘着面」という場合がある。）にワークが積層される。

[0003] 近年、加工前のワークまたは加工後のワークに対し、ワーク加工用シート上に積層した状態で加熱処理を行うことも増えている。例えば、ワーク加工用シート上のワークに対して、蒸着、スパッタリング、脱湿のためのベーキング等の処理が行われたり、高温環境下での信頼性を確認するための加熱試験が行われることがある。このような加熱を伴う処理においては、加熱によってワーク加工用シートが変形したり、ワーク加工用シートが装置等に融着するといった問題が生じることがある。そのため、加熱を伴う工程に供されるワーク加工用シートに、所定の耐熱性を付与することも検討されている。

[0004] 耐熱性を有する粘着シートの例として、特. 許文献 1 には、加熱前後でのゲ

ル分率が所定の条件を満たす粘着剤層（密着性樹脂層）を備えるシートが開示されている。また、特許文献2には、特定範囲の剛性（25℃におけるナノインデント弾性率と厚みとの積）を有する粘着剤層を備えるシートが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6546378号

特許文献2：特許第6887766号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、ワーク加工用シートに対して上述した加熱処理を行った場合、ワークに対する粘着力が上昇し、ワークからワーク加工用シートを分離し難くなるという問題がある。

[0007] 一般的に、ワーク加工用シートでは、粘着剤層を活性エネルギー線硬化性粘着剤によって構成し、活性エネルギー線照射によって当該粘着剤層を硬化させ、ワークに対する粘着力を低下させることで、ワークの分離を容易にすることが行われる。

[0008] このような活性エネルギー線硬化性粘着剤を使用したワーク加工用シートによれば、上述した加熱処理を行う場合であっても、ワークに対する粘着力をある程度低下させることができる。しかしながら、従来のワーク加工用シートでは、活性エネルギー線硬化性粘着剤を使用した場合であっても、加熱処理後においてワークの容易な分離が可能となるほど、十分に粘着力を低下させることはできなかった。

[0009] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、加熱処理を行った場合であっても、ワークの分離を容易に行うことが可能なワーク加工用シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記目的を達成するために、第1に本発明は、基材と、前記基材における片面側に積層された粘着剤層とを備えるワーク加工用シートであって、前記粘着剤層が、ヒンダードアミン系安定剤を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤から構成されていることを特徴とするワーク加工用シートを提供する（発明1）。
- [0011] 上記発明（発明1）に係るワーク加工用シートでは、粘着剤層がヒンダードアミン系安定剤を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤から構成されていることにより、加熱処理後であっても、活性エネルギー線照射によって粘着剤層を良好に硬化させ、それに伴い、粘着力を十分に低下させることができる。そのため、上記ワーク加工用シートでは、加熱処理後であっても、ワークの容易な分離が可能である。
- [0012] 上記発明（発明1）において、前記ヒンダードアミン系安定剤は、Nアルキル型ヒンダードアミン系安定剤であることが好ましい（発明2）。
- [0013] 上記発明（発明1、2）において、前記活性エネルギー線硬化性粘着剤は、側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入されたアクリル系重合体および前記ヒンダードアミン系安定剤を含有する粘着剤組成物から形成されたものであることが好ましい（発明3）。
- [0014] 上記発明（発明1～3）においては、前記粘着剤層における前記基材とは反対の面側に、加工前または加工後のワークを積層した状態で、前記ワーク加工用シートを加熱する工程を備えるワーク加工方法に使用されることが好ましい（発明4）。
- [0015] 第2に本発明は、前記ワーク加工用シート（発明1～4）の、前記粘着剤層における前記基材とは反対側の面にワークを貼合する貼合工程と、前記ワークを、前記ワーク加工用シート上に貼合された状態で、加熱を伴う処理に供する加熱工程と、前記加熱を伴う処理に供した前記ワークを前記ワーク加工用シート上にてダイシングすることで、前記ワークが個片化してなる加工済みワークを得るダイシング工程とを備えることを特徴とする加工済みワークの製造方法を提供する（発明5）。

発明の効果

- [0016] 本発明に係るワーク加工用シートは、加熱処理を行った場合であっても、ワークの分離を容易に行うことができる。

発明を実施するための形態

- [0017] 以下、本発明の実施形態について説明する。

本実施形態に係るワーク加工用シートは、基材と、当該基材における片面側に積層された粘着剤層とを備える。そして、当該粘着剤層は、ヒンダードアミン系安定剤を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤から構成されている。

- [0018] 本実施形態に係るワーク加工用シートでは、粘着剤層が活性エネルギー線硬化性粘着剤から構成されていることにより、活性エネルギー線の照射によって粘着剤層を硬化させ、それによりワークに対する粘着力を低下させることができる。そのため、本実施形態に係るワーク加工用シートをワークから分離したい場合に、ワークの破壊や、粘着剤層を構成する粘着剤の一部がワークに付着してしまうこと（糊残り）を抑制して、容易に分離することができる。

- [0019] さらに、本実施形態に係るワーク加工用シートでは、上記活性エネルギー線硬化性粘着剤がヒンダードアミン系安定剤を含有するものであることにより、ワーク加工用シートが加熱された場合であっても（特に、ワークが積層された状態でワーク加工用シートが加熱された場合であっても）、その後に活性エネルギー線を照射することで、上述のように容易にワークから分離することができる。

- [0020] 従来、ワークが積層された状態でワーク加工用シートに対して加熱処理を行った場合、ワークに対する粘着力が上昇し、ワークを分離し難くなることがわかっていた。さらに、発明者らは、ワーク加工用シートの粘着剤層が活性エネルギー線硬化性粘着剤から構成されていたとしても、加熱処理を経た場合、単に粘着力が上昇するだけでなく、活性エネルギー線照射による粘着剤層の硬化（およびそれに伴う粘着力の低下）自体が生じ難くなることを確

認した。

[0021] しかしながら、本実施形態に係るワーク加工用シートでは、加熱処理を経た後であっても、活性エネルギー線の照射による粘着剤層の硬化（およびそれに伴う粘着力の低下）を良好に行うことが可能である。この理由としては、以下のことが予想される。但し、以下の理由に限定されず、その他の理由が存在する可能性を否定するものではない。

[0022] 活性エネルギー線硬化性粘着剤が加熱された場合、当該粘着剤を構成するポリマーや添加剤において熱分解（解重合や種々の脱離反応などを含む）や酸化（ペルオキシド生成などを含む）が生じ、また、活性ラジカルが発生すると考えられる。当該活性ラジカルは、更なるポリマーの分解や酸化を引き起こしたり、活性エネルギー線硬化に重要な役割を行う部位（特に、炭素－炭素二重結合）の変性や失活、または熱重合を生じさせると考えられる。しかしながら、本実施形態に係るワーク加工用シートでは、ヒンダードアミン系安定剤やそれに由来して系中に発生した安定ラジカル等が、上記の通り高温環境下において発生した活性ラジカルや生長末端をトラップしたり不活化し、それによって、活性エネルギー線硬化性粘着剤の上述した変性を防ぐと考えられる。

[0023] 特に、ヒンダードアミン系安定剤は、ラジカルをトラップ（ラジカルと結合）した後、ラジカル部分を再度切り離す反応が進行して、ヒンダードアミン系安定剤として再生される。そのため、ヒンダードアミン系安定剤は、安定剤としての効果を持続的に発揮することができる。なお、このような再生する作用は、従来使用されていたヒンダードフェノール系化合物では生じない。

[0024] なお、上述した作用によれば、本実施形態に係るワーク加工用シートでは、活性エネルギー線の照射によって粘着剤層を硬化した後に、加熱処理を行った場合であっても、粘着力の過度な上昇が抑制され、ワークを良好に分離することができる。

[0025] 1. 基材

本実施形態における基材は、ワーク加工用シートの使用の際に所望の機能を発揮するものである限り、特に限定されない。とりわけ、本実施形態における基材は樹脂から構成されるものであることが好ましく、当該樹脂の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、エチレンーノルボルネン共重合体、ノルボルネン樹脂等のポリオレフィン系樹脂；エチレンー酢酸ビニル共重合体；エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸メチル共重合体、その他のエチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のエチレン系共重合樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等のポリ塩化ビニル系樹脂；（メタ）アクリル酸エステル共重合体；ポリウレタン；ポリイミド；ポリスチレン；ポリカーボネート；フッ素樹脂などが挙げられる。また、基材を構成する樹脂は、上述した樹脂を架橋したものや、上述した樹脂のアイオノマーといった変性したものであってもよい。なお、本明細書における「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸およびメタクリル酸の両方を意味する。他の類似用語についても同様である。また、本明細書における「重合体」は「共重合体」の概念も含むものとする。

[0026] 本実施形態における基材は、上述した樹脂からなる単層のフィルムであってもよく、あるいは、当該フィルムが複数積層されてなる積層フィルムであってもよい。この積層フィルムにおいて、各層を構成する材料は同種であってもよく、異種であってもよい。

[0027] また、本実施形態における基材は、上述した樹脂からなるフィルムの片面または両面に、オリゴマー封止層を備えていてもよい。オリゴマー封止層とは、基材が加熱された場合に、上述した樹脂の内部に含まれる低分子成分（オリゴマー）を、基材外に放出されることを抑制するための層である。このようなオリゴマーは、上記樹脂の製造時に用いられた原料や溶媒等の残留物や変性物、樹脂自体の分解物、基材を製造する際に用いられた溶媒の残留物

等やそれらの反応物である。これらは、通常、加熱によって揮発、または拡散して、基材から外部に放出され易くなるものの、オリゴマー封止層を備えることにより、上記オリゴマーが、粘着剤層、ワーク、装置等に移行・付着することが抑制され、当該オリゴマーによる悪影響を防止することが可能となる。

[0028] 上記オリゴマー封止層は、例えば、エポキシ化合物と、ポリエステル化合物と、多官能アミノ化合物とを含有するオリゴマー封止層用組成物を硬化させた硬化皮膜とすることができる。また、当該オリゴマー封止層用組成物は、上記硬化の反応を促進する観点から、さらに酸性触媒を含んでいてもよい。

[0029] また、基材は、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤、着色剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、イオン捕捉剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤の含有量としては、特に限定されないものの、基材が所望の機能を発揮する範囲とすることが好ましい。

[0030] 基材の粘着剤層が積層される面には、粘着剤層との密着性を高めるために、プライマー処理、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理が施されてもよい。

[0031] 基材の厚さは、ワーク加工用シートが使用される方法に応じて適宜設定できるものの、例えば、 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $150\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、基材の厚さは、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $25\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0032] 2. 粘着剤層

本実施形態における粘着剤層は、前述の通り、ヒンダードアミン系安定剤含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤から構成されたものである。

[0033] 上記粘着剤の例としては、特に限定されず、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリビニルエーテル系粘着剤等が挙げられる。しかしながら、活性エネルギー線硬化性粘着剤を構成し易く、また、所望の粘着力を発揮し易いという観点

から、アクリル系粘着剤を使用することが好ましい。

[0034] また、上記活性エネルギー線硬化性粘着剤としては、活性エネルギー線硬化性を有するポリマーを主成分とするものであってもよいし、活性エネルギー線非硬化性ポリマー（活性エネルギー線硬化性を有しないポリマー）と少なくとも1つ以上の活性エネルギー線硬化性基を有するモノマーおよび／またはオリゴマーとの混合物を主成分とするものであってもよい。さらに、活性エネルギー線硬化性粘着剤は、活性エネルギー線硬化性を有するポリマーと、少なくとも1つ以上の活性エネルギー線硬化性基を有するモノマーおよび／またはオリゴマーとの混合物であってもよい。これらの中でも、本実施形態における活性エネルギー線硬化性粘着剤としては、加熱処理を経ても粘着力の過度な上昇による悪影響を抑え、トリガーを用いた低粘着力化により良好なワークの分離を行い易くなるという観点から、活性エネルギー線硬化性を有するポリマー（特に、活性エネルギー線硬化性を有するアクリル系重合体）を主成分とするものであることが好ましい。

[0035] 上記活性エネルギー線硬化性を有するアクリル系重合体は、側鎖に活性エネルギー線硬化性を有する官能基（活性エネルギー線硬化性基）が導入されたアクリル系重合体（以下「活性エネルギー線硬化性重合体（A）」という場合がある。）であることが好ましい。この場合、本実施形態における活性エネルギー線硬化性粘着剤は、側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入されたアクリル系重合体（活性エネルギー線硬化性重合体（A））およびヒンダードアミン系安定剤を含有する粘着剤組成物から形成されたものであることが好ましい。

[0036] （1）活性エネルギー線硬化性重合体（A）

上記活性エネルギー線硬化性重合体（A）は、官能基含有モノマー単位を有する（メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）と、その官能基に結合する官能基を有する不飽和基含有化合物（a 2）とを反応させて得られるものであることが好ましい。

[0037] 上述した官能基含有モノマーとしては、重合性の二重結合と、ヒドロキシ

基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、ベンジル基、グリシジル基等の官能基とを分子内に有するモノマーが好ましく、これらの中でも、官能基としてヒドロキシ基を含有するモノマー（ヒドロキシ基含有モノマー）を使用することが好ましい。

[0038] 上記ヒドロキシ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル等が挙げられ、これらの中でも、アクリル酸２－ヒドロキシエチルおよびアクリル酸４－ヒドロキシブチルの少なくとも一方を使用することが好ましい。なお、これらは単独でまたは２種以上を組み合わせで用いられる。

[0039] 上記カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0040] 上記アミノ基含有モノマーまたはアミド基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチルアミノエチル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0041] （メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）は、上記官能基含有モノマーから導かれる構成単位を、５質量％以上含有することが好ましく、特に１０質量％以上含有することが好ましい。また、（メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）は、上記官能基含有モノマーから導かれる構成単位を、４０質量％以下で含有することが好ましく、特に３５質量％以下で含有することが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）が官能基含有モノマーを上記範囲で含有することにより、所望の活性エネルギー線硬化性重合体（A）を形成し易いものとなる。

[0042] (メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)は、所望の性能を有する粘着剤を形成し易いという観点から、(メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)を構成するモノマー単位として、(メタ)アクリル酸アルキルエステル含有することも好ましい。当該(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が1～18であるものが好ましく、特に炭素数が1～8であるものが好ましい。

[0043] 上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上述した(メタ)アクリル酸アルキルエステルの中でも、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルを使用することが好ましく、特にアクリル酸2-エチルヘキシルを使用することが好ましい。

[0044] (メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)は、上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルから導かれる構成単位を、20質量%以上含有することが好ましく、特に40質量%以上含有することが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)は、上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルから導かれる構成単位を、95質量%以下で含有することが好ましく、特に85質量%以下で含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)が(メタ)アクリル酸アルキルエステルを上記範囲で含有することにより、ワーク加工用シート1が所望の粘着力を発揮し易いものとなる。

[0045] (メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)を構成するモノマー単位として、窒素原子含有モノマー

を含有することも好ましい。これにより、ワークの加工の際に、ワーク加工用シート上にワークをより良好に保持できるようになるとともに、ワーク加工用シートを加熱した場合には、ワークに対する粘着力の過度な上昇を抑制し易いものとなる。窒素原子含有モノマーとしては、アミノ基を有するモノマー、アミド基を有するモノマー、窒素含有複素環を有するモノマーなどが挙げられ、中でも、窒素含有複素環を有するモノマーが好ましい。

[0046] 窒素含有複素環を有するモノマーとしては、例えば、N－（メタ）アクリロイルモルフォリン、N－ビニル－2－ピロリドン、N－（メタ）アクリロイルピロリドン、N－（メタ）アクリロイルピペリジン、N－（メタ）アクリロイルピロリジン、N－（メタ）アクリロイルアジリジン、アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、2－ビニルピリジン、4－ビニルピリジン、2－ビニルピラジン、1－ビニルイミダゾール、N－ビニルカルバゾール、N－ビニルフタルイミド等が挙げられ、中でも、N－（メタ）アクリロイルモルフォリンが好ましく、特にN－アクリロイルモルフォリンが好ましい。

[0047] （メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）は、上記窒素原子含有モノマーから導かれる構成単位を、3質量％以上含有することが好ましく、特に5質量％以上含有することが好ましく、さらには8質量％以上含有することが好ましい。また、（メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）は、上記窒素原子含有モノマーから導かれる構成単位を、12質量％以下で含有することが好ましく、特に11質量％以下で含有することが好ましく、さらには10質量％以下で含有することが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）が窒素原子含有モノマーを上記範囲で含有することにより、ワークの加工の際に、ワーク加工用シート上にワークをより良好に保持できるようになるとともに、ワーク加工用シートを加熱した場合には、ワークに対する粘着力の過度な上昇を抑制し易いものとなる。

[0048] （メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）を構成するモノマー単位として、上述した官能基含有モノマー、（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよび窒素原子含有モノマー

以外に、その他のモノマーを含有してもよい。

- [0049] 上記その他のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル等のアルコキシアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の脂肪族環を有する(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸フェニル等の芳香族環を有する(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の非架橋性のアクリルアミド；(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノプロピル等の非架橋性の3級アミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル；酢酸ビニル；スチレンなどが挙げられる。
- [0050] (メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)の重合態様は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。また、重合法に関しては特に限定されず、一般的な重合法、例えば溶液重合法により重合することができる。
- [0051] 上記官能基含有モノマー単位を有する(メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)を、その官能基に結合する官能基を有する不飽和基含有化合物(a2)と反応させることにより、活性エネルギー線硬化性重合体(A)が得られる。
- [0052] 不飽和基含有化合物(a2)が有する官能基は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)が有する官能基含有モノマー単位の官能基の種類に応じて、適宜選択することができる。例えば、(メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)が有する官能基がヒドロキシ基、アミノ基またはカルボキシル基の場合、不飽和基含有化合物(a2)が有する官能基としてはイソシアネート基、エポキシ基またはアジリジニル基が好ましく、(メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)が有する官能基がグリシジル基の場合、不飽和基含有化合物(a2)が有する官能基としてはアミノ基、カルボキシル基またはアジリジニル基が好ましい。

[0053] また上記不飽和基含有化合物（a 2）には、活性エネルギー線重合性の炭素－炭素二重結合が、1分子中に少なくとも1個、好ましくは1～6個、さらに好ましくは1～4個含まれている。このような不飽和基含有化合物（a 2）の具体例としては、例えば、2－メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2－アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2－（2－メタクリロイルオキシエチルオキシ）エチルイソシアネート、1，1－（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート、メタ－イソプロペニル－ α ， α －ジメチルベンジルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、アリルイソシアネート、1，1－（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート；ジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物と、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアネート化合物；ジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物と、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアネート化合物；（メタ）アクリル酸グリシジル；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸2－（1－アジリジニル）エチル、2－ビニル－2－オキサゾリン、2－イソプロペニル－2－オキサゾリン等が挙げられる。

[0054] 上記不飽和基含有化合物（a 2）は、上記（メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）の官能基含有モノマーのモル数に対して、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上の割合で用いられる。また、上記不飽和基含有化合物（a 2）は、上記（メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）の官能基含有モノマーのモル数に対して、好ましくは95モル%以下、特に好ましくは93モル%以下、さらに好ましくは90モル%以下の割合で用いられる。

[0055] （メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）と不飽和基含有化合物（a 2）との反応においては、（メタ）アクリル酸エステル重合体（a 1）が有する官能基と不飽和基含有化合物（a 2）が有する官能基との組合せに応じて、反応の温度、圧力、溶媒、時間、触媒の有無、触媒の種類を適宜選択する

ことができる。これにより、(メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)中に存在する官能基と、不飽和基含有化合物(a2)中の官能基とが反応し、不飽和基が(メタ)アクリル酸エステル重合体(a1)中の側鎖に導入され、活性エネルギー線硬化性重合体(A)が得られる。

[0056] このようにして得られる活性エネルギー線硬化性重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は、1万以上であることが好ましく、特に15万以上であることが好ましく、さらには20万以上であることが好ましい。また、当該重量平均分子量(Mw)は、150万以下であることが好ましく、特に100万以下であることが好ましい。

[0057] (2) ヒンダードアミン系安定剤

本明細書においてヒンダードアミン系安定剤とは、アミン骨格を分子中に1または2以上有する安定剤を指す。本実施形態におけるヒンダードアミン系安定剤としては、このような構造を有するものである限り特に限定されない。

[0058] また、一般的に、ヒンダードアミン系安定剤としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン骨格の窒素原子にアルキル基が結合した構造を、分子中に1または2以上有する化合物であるNアルキル型ヒンダードアミン系安定剤、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン骨格の窒素原子に水素原子が結合した構造を、分子中に1または2以上有する化合物であるNH型ヒンダードアミン系安定剤等が存在する。本実施形態に係るワーク加工用シートでは、これらのいずれの化合物を使用した場合でも良好な効果が得られるものの、加熱後且つ活性エネルギー線照射後におけるワークに対する粘着力を良好に低下させ易いという観点からは、Nアルキル型ヒンダードアミン系安定剤を使用することが好ましい。

[0059] 上記Nアルキル型ヒンダードアミン系安定剤におけるアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられるものの、これらの中でも、加熱後且つ活性エネルギー線照射後におけるワークに

対する粘着力を良好に低下させ易いという観点からは、メチル基が好ましい。
。

[0060] ヒンダードアミン系安定剤の具体例としては、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン)、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジアリル-p-フェニレンジアミン、4, 4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、p, p'-トルエンスルフォニルアミノジフェニルアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクロリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-1, 3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(1, 2, 2,

6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノール及び1-トリデカノールとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール及び1-トリデカノールとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノール及び3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール及び3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンとの混合エステル化物、(2, 2, 6, 6-テトラメチレン-4-ピペリジル)-2-プロピレンカルボキシレート、(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-プロピレンカルボキシレート等が挙げられる。

[0061] 上記具体例の中でも、Nアルキル型ヒンダードアミン系安定剤としてのテトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、Nアルキル型ヒンダードアミン系安定剤としての1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノール及び3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンとの混合エステル化物、および、NH型ヒンダードアミン系安定剤としてのテトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートの少なくとも一種を使用することが好ましい。

[0062] また、ヒンダードアミン系安定剤のモル質量は、200 g/モル以上であ

ることが好ましく、特に600 g／モル以上であることが好ましく、さらには1000 g／モル以上であることが好ましい。また、当該モル質量は、10000 g／モル以下であることが好ましく、特に5000 g／モル以下であることが好ましく、さらには3000 g／モル以下であることが好ましい。ヒンダードアミン系安定剤のモル質量がこれらの範囲であることで、加熱後且つ活性エネルギー線照射後におけるワークに対する粘着力を良好に低下させ易くなる。

[0063] 前述した粘着剤組成物中におけるヒンダードアミン系安定剤の含有量は、側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入されたアクリル系重合体（活性エネルギー線硬化性重合体（A））100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、特に0.5質量部以上であることが好ましく、さらには1.0質量部以上であることが好ましい。また、当該含有量は、30質量部以下であることが好ましく、特に20質量部以下であることが好ましく、さらには15質量部以下であることが好ましい。ヒンダードアミン系安定剤の含有量がこれらの範囲であることで、加熱後且つ活性エネルギー線照射後におけるワークに対する粘着力を良好に低下させ易くなる。

[0064] （3）架橋剤

前述した粘着剤組成物は、架橋剤を含有することも好ましい。粘着剤組成物が架橋剤を含有することにより、粘着剤層において、活性エネルギー線硬化性重合体（A）が架橋し、良好な三次元網目構造を形成することが可能となる。これにより、得られる粘着剤の凝集力がより向上し、活性エネルギー線の照射後にワーク加工用シートから分離されたワークにおいて、糊残りの発生を効果的に抑制することができる。なお、粘着剤組成物が架橋剤を含有する場合には、活性エネルギー線硬化性重合体（A）は、重合体を構成するモノマー単位として、上述した官能基含有モノマーを含有することが好ましく、特に、使用する架橋剤との反応性の高い官能基を有する官能基含有モノマーを含有することが好ましい。

[0065] 上記架橋剤の例としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、

アミン系架橋剤、メラミン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、ヒドラジン系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、アンモニウム塩系架橋剤等が挙げられる。これらの架橋剤は、アクリル系共重合体が有する、官能基含有モノマー由来の官能基に応じて選択することができる。なお、これらの架橋剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0066] イソシアネート系架橋剤は、少なくともポリイソシアネート化合物を含むものである。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネートなど、及びそれらのビウレット体、イソシアヌレート体、さらにはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油等の低分子活性水素含有化合物との反応物であるアダクト体などが挙げられる。これらの中でも、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、特に1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型3量体が好ましい。

[0067] 前述した粘着剤組成物が架橋剤を含有する場合、粘着剤組成物中における架橋剤の含有量は、活性エネルギー線硬化性重合体（A）100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、特に0.5質量部以上であることが好ましく、さらには3質量部以上であることが好ましい。また、当該含有量は、20質量部以下であることが好ましく、特に5質量部以下であることが好ましい。架橋剤の含有量が0.1質量部以上であることで、活性エネルギー線の照射後における粘着剤層の凝集力を向上させ易くなり、それによって、糊残りを効果的に抑制することが可能となる。また、架橋剤の含有量が20質量部以下であることで、架橋の程度が適度なものとなり、粘着

剤層が所望の粘着力を発揮し易くなる。

[0068] (4) 光重合開始剤

本実施形態における粘着剤組成物は、光重合開始剤を含有することも好ましい。粘着剤組成物が光重合開始剤を含有することにより、活性エネルギー線を照射して粘着剤層を硬化させる際の重合硬化時間および光線照射量を少なくすることができる。

[0069] 光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール、2, 4-ジエチルチオキサゾン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンジル、ジベンジル、ジアセチル、 β -クロールアンスラキノン、(2, 4, 6-トリメチルベンジルジフェニル)フォスフィンオキサイド、2-ベンゾチアゾール-N, N-ジエチルジチオカルバメート、オリゴ{2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-プロペニル)フェニル]プロパノン}、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンなどが挙げられる。これらの中でも、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを使用することが好ましい。上述した光重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0070] 前述した粘着剤組成物が光重合開始剤を含有する場合、粘着剤組成物における光重合開始剤の含有量は、活性エネルギー線硬化性重合体(A) 100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、特に1質量部以上であることが好ましい。また、当該含有量は、10質量部以下であることが好ましく、特に5質量部以下であることが好ましい。光重合開始剤の含有量が上記範囲であることで、活性エネルギー線の照射によって、粘着剤層を効率良く硬化させることができ、それにより、被着体に対するワーク加工用シートの粘着力を良好に低下させ易くなる。

[0071] (5) その他の成分

前述した粘着剤組成物は、本実施形態に係るワーク加工用シートによる前述した効果を損なわない限り、所望の添加剤、例えばシランカップリング剤、帯電防止剤、粘着付与剤、酸化防止剤、軟化剤、充填剤、屈折率調整剤などを添加することができる。

[0072] (6) 粘着剤組成物の調製方法

本実施形態における粘着剤組成物は、活性エネルギー線硬化性重合体(A)を製造し、得られた活性エネルギー線硬化性重合体(A)と、ヒンダードアミン系安定剤と、所望により、架橋剤と、光重合開始剤と、所望の添加剤とを混合することで製造することができる。このとき、所望により希釈溶剤を添加して、粘着剤組成物の塗布液を得てもよい。

[0073] 上記希釈溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤などが用いられる。

[0074] このようにして調製された塗布液の濃度・粘度としては、コーティング可能な範囲であれば特に制限されず、状況に応じて適宜選定することができる。例えば、粘着剤組成物の濃度が10質量%以上、60質量%以下となるように希釈する。なお、塗布液を得るに際して、希釈溶剤等の添加は必要条件ではなく、粘着剤組成物がコーティング可能な粘度等であれば、希釈溶剤を添加しなくてもよい。この場合、粘着剤組成物は、アクリル系共重合体(a1)の重合溶媒をそのまま希釈溶剤とする塗布液となる。

[0075] (7) 粘着剤層の厚さ

本実施形態における粘着剤層の厚さは、1 μm 以上であることが好ましく、特に3 μm 以上であることが好ましく、さらには5 μm 以上であることが

好ましい。粘着剤層の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることで、ワーク加工用シートが良好な粘着力を発揮し易くなり、チップ飛びを抑制し易くなる。また、当該厚さは、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらには $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。粘着剤層の厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることで、ワークを分離し易くなる。

[0076] 3. その他の構成

本実施形態に係るワーク加工用シートでは、粘着剤層における基材とは反対側の面（粘着面）をワークに貼付するまでの間、当該面を保護する目的で、当該面に剥離シートが積層されていてもよい。

[0077] 上記剥離シートの構成は任意であり、プラスチックフィルムを剥離剤等により剥離処理したものが例示される。当該プラスチックフィルムの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、およびポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンフィルムが挙げられる。上記剥離剤としては、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル、ゴム系等を用いることができ、これらの中でも、安価で安定した性能が得られるシリコン系が好ましい。

[0078] 上記剥離シートの厚さについては特に制限はなく、例えば、 $16\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0079] また、本実施形態に係るワーク加工用シートでは、粘着剤層における基材とは反対側の面に接着剤層が積層されていてもよい。この場合、本実施形態に係るワーク加工用シートは、ダイシング・ダイボンディングシートとして使用することができる。当該シートでは、接着剤層における粘着剤層とは反対側の面にワークを貼付し、当該ワークとともに接着剤層をダイシングすることで、個片化された接着剤層が積層されたチップを得ることができる。当該チップは、この個片化された接着剤層によって、当該チップが搭載される対象に対して容易に固定することが可能となる。上述した接着剤層を構成する材料としては、熱可塑性樹脂と低分子量の熱硬化性接着成分とを含有する

ものや、Bステージ（半硬化状）の熱硬化型接着成分を含有するもの等を用いることが好ましい。

[0080] さらに、本実施形態に係るワーク加工用シートでは、粘着剤層における粘着面に保護膜形成層が積層されていてもよい。この場合、本実施形態に係るワーク加工用シートは、保護膜形成兼ダイシング用シートとして使用することができる。このようなシートでは、保護膜形成層における粘着剤層とは反対側の面にワークを貼付し、当該ワークとともに保護膜形成層をダイシングすることで、個片化された保護膜形成層が積層されたチップを得ることができる。当該ワークとしては、片面に回路が形成されたものが使用されることが好ましく、この場合、通常、当該回路が形成された面とは反対側の面に保護膜形成層が積層される。個片化された保護膜形成層は、所定のタイミングで硬化させることで、十分な耐久性を有する保護膜をチップに形成することができる。保護膜形成層は、未硬化の硬化性接着剤からなることが好ましい。

[0081] 4. ワーク加工用シートの物性

本実施形態に係るワーク加工用シートでは、加熱前且つ活性エネルギー線照射前におけるシリコンウエハ（鏡面加工してなるシリコンウエハの当該鏡面、以下同じ）に対する粘着力が、 $200\text{ mN}/25\text{ mm}$ 以上であることが好ましく、特に $800\text{ mN}/25\text{ mm}$ 以上であることが好ましく、さらには $2000\text{ mN}/25\text{ mm}$ 以上であることが好ましい。当該粘着力が $200\text{ mN}/25\text{ mm}$ 以上であることで、ワークをワーク加工用シート上に良好に固定し易くなり、意図しないワーク（特に個片化後のワーク）の脱落（特にチップ飛び）を良好に防止し易くなる。なお、上記粘着力の上限値については特に限定されないものの、例えば、 $30000\text{ mN}/25\text{ mm}$ 以下であることが好ましく、特に $25000\text{ mN}/25\text{ mm}$ 以下であることが好ましく、さらには $22000\text{ mN}/25\text{ mm}$ 以下であることが好ましい。

[0082] また、本実施形態に係るワーク加工用シートでは、加熱前且つ活性エネルギー線照射後におけるシリコンウエハに対する粘着力が、 $1500\text{ mN}/2$

5 mm以下であることが好ましく、特に600 mN/25 mm以下であることが好ましく、さらには200 mN/25 mm以下であることが好ましい。本実施形態に係るワーク加工用シートでは、粘着剤層が活性エネルギー線硬化性粘着剤から構成されていることにより、活性エネルギー線照射後において上述のような粘着力を達成し易いものとなる。そして、上記粘着力が1500 mN/25 mm以下であることで、ワークをワーク加工用シートから剥離し易くなる。また、上記粘着力は、10 mN/25 mm以上であることが好ましく、特に25 mN/25 mm以上であることが好ましく、さらには35 mN/25 mm以上であることが好ましい。これにより、活性エネルギー線照射後における意図しない段階でのワークの分離・脱落を抑制し易いものとなる。

[0083] また、本実施形態に係るワーク加工用シートでは、加熱後且つ活性エネルギー線照射前におけるシリコンウエハ（鏡面加工してなるシリコンウエハの当該鏡面，以下同じ）に対する粘着力が、200 mN/25 mm以上であることが好ましく、800 mN/25 mm以上であることがより好ましく、特に2000 mN/25 mm以上であることが好ましく、さらには8000 mN/25 mm以上であることが好ましい。当該粘着力が200 mN/25 mm以上であることで、ワークをワーク加工用シート上に良好に固定し易くなり、意図しないワーク（特に個片化後のワーク）の脱落（特にチップ飛び）を良好に防止し易くなる。また、上記粘着力は、30000 mN/25 mm以下であることが好ましく、特に25000 mN/25 mm以下であることが好ましく、さらには15000 mN/25 mm以下であることが好ましい。上記粘着力は30000 mN/25 mm以下であることで、加熱後且つ活性エネルギー線照射後の粘着力を後述の範囲に調整し易いものとなる。

[0084] さらに、本実施形態に係るワーク加工用シートでは、加熱後且つ活性エネルギー線照射後におけるシリコンウエハに対する粘着力が、1500 mN/25 mm以下であることが好ましく、1000 mN/25 mm以下であることがより好ましく、特に600 mN/25 mm以下であることが好ましく、

さらには200 mN/25 mm以下であることが好ましい。本実施形態に係るワーク加工用シートでは、粘着剤層が、ヒンダードアミン系安定剤を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤から構成されていることにより、加熱後であっても、活性エネルギー線照射後における粘着力を上記範囲まで低下させ易いものとなる。そして、上記粘着力が1500 mN/25 mm以下であることで、ワークをワーク加工用シートから剥離し易くなる。また、上記粘着力は、10 mN/25 mm以上であることが好ましく、特に25 mN/25 mm以上であることが好ましく、さらには35 mN/25 mm以上であることが好ましい。これにより、活性エネルギー線照射後における意図しない段階でのワークの分離・脱落を抑制し易いものとなる。

[0085] なお、以上の粘着力の測定方法の詳細は、後述する試験例に記載する通りである。

[0086] 5. ワーク加工用シートの製造方法

本実施形態に係るワーク加工用シートの製造方法は特に限定されず、好ましくは、基材の片面側に粘着剤層を積層することにより製造される。

[0087] 基材の片面側への粘着剤層の積層は、公知の方法により行うことができる。例えば、剥離シート上において形成した粘着剤層を、基材の片面側に転写することが好ましい。この場合、粘着剤層を構成する粘着剤組成物、および所望によりさらに溶媒または分散媒を含有する塗工液を調製し、剥離シートの剥離処理された面（以下「剥離面」という場合がある。）上に、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、スリットコーター、ナイフコーター、アプリケーションタ等によりその塗工液を塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥させることにより、粘着剤層を形成することができる。塗工液は、塗布を行うことが可能であればその性状は特に限定されず、粘着剤層を形成するための成分を溶質として含有する場合もあれば、分散質として含有する場合もある。この積層体における剥離シートは工程材料として剥離してもよいし、ワーク加工用シートを被着体に貼付するまでの間、粘着剤層の粘着面を保護するために用いてもよい。

[0088] 粘着剤層を形成するための塗工液が架橋剤を含有する場合には、上記の乾燥の条件（温度、時間など）を変えることにより、または加熱処理を別途設けることにより、塗膜内の活性エネルギー線硬化性重合体（A）と架橋剤との架橋反応を進行させ、粘着剤層内に所望の存在密度で架橋構造を形成させればよい。この架橋反応を十分に進行させるために、上記の方法などによって基材に粘着剤層を積層させた後、得られたワーク加工用シートを、例えば23℃、相対湿度50%の環境に数日間静置するといった養生を行ってもよい。

[0089] 上述のように剥離シート上で形成した粘着剤層を基材の片面側に転写する代わりに、基材上で直接粘着剤層を形成してもよい。この場合、前述した粘着剤層を形成するための塗工液を基材の片面側に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥させることにより、粘着剤層を形成する。

[0090] 6. ワーク加工用シートの使用方法

本実施形態に係るワーク加工用シートは、半導体ウエハ等のワークの加工のために使用することが好適である。この場合、本実施形態に係るワーク加工用シートの粘着面をワークに貼付した後、ワーク加工用シート上にてワークの加工を行うことができる。当該加工に応じて、本実施形態に係るワーク加工用シートは、バックグラインドシート、ダイシングシート、エキスパンドシート、ピックアップシート等として使用することができる。ここで、ワークの例としては、半導体ウエハ、半導体パッケージ等の半導体部材、ガラス板等のガラス部材が挙げられる。

[0091] 本実施形態に係るワーク加工用シートは、前述した通り、加熱処理を経た場合であっても、活性エネルギー線の照射によってワークに対する粘着力を良好に低下させることができ。それにより、ワークを容易に分離することができる。そのため、本実施形態に係るワーク加工用シートは、粘着面側に加工前または加工後のワークを積層した状態で、当該ワーク加工用シートを加熱する工程を備えるワーク加工方法に使用することが特に好適である。

[0092] 例えば、本実施形態に係るワーク加工用シートは、その粘着剤層における

基材とは反対側の面にワークを貼合する貼合工程と、当該ワークを、ワーク加工用シート上に貼合された状態で、加熱を伴う処理に供する加熱工程と、当該加熱を伴う処理に供したワークをワーク加工用シート上にてダイシングすることで、当該ワークが個片化してなる加工済みワークを得るダイシング工程とを備える加工済みワークの製造方法に好適に使用することができる。

[0093] また、上述した加工済みワークの製造方法では、ダイシング工程により得られた加工済みワークを、ワーク加工用シートから適宜分離することができる。例えば、上記製造方法は、加工済みワークが貼合されたワーク加工用シートにおける粘着剤層に対し、活性エネルギー線を照射して、粘着剤層を硬化させる活性エネルギー線照射工程と、硬化後の粘着剤層を備えるワーク加工用シートから、上記加工済みワークをピックアップするピックアップ工程とを備えることも好ましい。

[0094] 上述した、貼合工程、ダイシング工程、活性エネルギー線照射工程およびピックアップ工程は、それぞれ公知の方法により行うことができる。また、上述した加熱工程についても特に限定はなく、例えば、加工前または加工後のワークに対する、蒸着、スパッタリング、ベーキング等の処理や、高温環境下での信頼性を確認するための加熱試験等を行うことができる。

[0095] 上記加熱工程における加熱の条件は、加熱の目的に応じて適宜設定することができる。例えば、上記加熱の温度としては、80℃以上であってよく、特に100℃以上であってよく、さらには110℃以上であってもよい。また、当該温度は、例えば、300℃以下であってよく、特に270℃以下であってよく、さらには200℃以下であってもよい。上記加熱の時間としては、例えば、10分以上であってよく、特に30分以上であってよく、さらには120分以上であってもよい。また、当該時間は、例えば、25時間以下であってよく、特に10時間以下であってよく、さらには5時間以下であってもよい。加熱のための装置としては、加熱の目的に応じたものを使用することができ、例えば、オーブン、加熱可能なテーブル等を使用することができる。

[0096] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

[0097] 例えば、基材と粘着剤層との間、または基材における粘着剤層とは反対側の面には、その他の層が設けられてもよい。

実施例

[0098] 以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0099] [実施例 1]

(1) 基材の作製

ビスフェノール A 型エポキシ化合物（DIC 社製，製品名「EPICLON H-360」，重量平均分子量：25000）100 質量部（固形分換算，以下同じ）と、ポリエステル化合物（東洋紡績社製，製品名「バイロン GK680」，数平均分子量 6000，ガラス転移温度：10℃）10.7 質量部と、多官能アミノ化合物としてのヘキサメトキシメチルメラミン（日本サイテックインダストリーズ社製，製品名「サイメル 303」）28.5 質量部とを、トルエンとメチルエチルケトンの混合比（質量%）50：50 の混合溶媒中で混合し、固形分濃度が 3% である溶液を得た。さらに、当該溶液に、酸性触媒としての p-トルエンスルホン酸を 1.45 質量部添加して混合することで、オリゴマー封止層用組成物の塗布液を得た。

[0100] ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東レ社製，製品名「ルミラー T-60」，厚さ：75 μm）の一方の面に、工程（1）にて調製したオリゴマー封止層用組成物の塗布液をマイヤーバーコート法にて均一に塗布した。これにより得られた塗膜を、オーブンで加熱することで硬化させ、厚さ 135 nm の第 1 のオリゴマー封止層を形成した。

[0101] さらに、上記 PET フィルムにおける第 1 のオリゴマー封止層とは反対側の面に対し、上記と同様にして、オリゴマー封止層用組成物の塗布液を塗布

し、得られた塗膜を硬化させることで、厚さ135nmの第2のオリゴマー封止層を形成した。

[0102] 以上により、PETフィルムの両面にオリゴマー封止層が形成されてなる基材を得た。

[0103] (2) 粘着剤組成物の調製

アクリル酸2-エチルヘキシル60質量部と、N-アクリロイルモルフォリン10質量部と、アクリル酸2-ヒドロキシエチル30質量部とを溶液重合法により重合させて、(メタ)アクリル酸エステル重合体を得た。当該(メタ)アクリル酸エステル重合体の重量平均分子量を後述する方法で測定したところ、50万であった。

[0104] 得られた(メタ)アクリル酸エステル重合体と、当該(メタ)アクリル酸エステル重合体を構成するアクリル酸2-ヒドロキシエチルに対して90モル%に相当する量のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)とを反応させて、側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入されたアクリル系重合体(活性エネルギー線硬化型重合体)を得た。当該活性エネルギー線硬化型重合体の重量平均分子量(Mw)を後述する方法により測定したところ、50万であった。

[0105] 得られた活性エネルギー線硬化型重合体100質量部と、光重合開始剤としての1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(IGM Resins社製、製品名「オムニラッド184」)3.0質量部と、架橋剤としての1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型3量体(東ソー社製、製品名「コロネートHX」)4.5質量部と、ヒンダードアミン系安定剤としてのテトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート(ADEKA社製、製品名「アデカスタブルA-52」, Nメチル型ヒンダードアミン系安定剤)0.5質量部とを溶媒中で混合し、粘着剤組成物の塗布液(固形分濃度30質量%)を得た。

[0106] (3) 粘着剤層の形成

厚さ $38\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にシリコン系の剥離剤層が形成されてなる剥離シート（リンテック社製、製品名「SP-PE T381031」）の剥離面に対して、上記工程（2）で得られた粘着剤組成物の塗布液を塗布し、加熱により乾燥させることで、剥離シート上に、厚さ $10\mu\text{m}$ の粘着剤層が形成されてなる積層体を得た。

[0107] （4）粘着シートの作製

上記工程（1）で得られた基材の片面に対しコロナ処理を施した後、当該コロナ処理面と、上記工程（3）で得られた積層体における粘着剤層側の面とを貼り合わせた後、遮光した状態で 23°C 、 50% の環境下で10日間保管した。これにより、ワーク加工用シートを得た。

[0108] （5）（メタ）アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量（ M_w ）の測定

（メタ）アクリル酸エステル共重合体の上述した重量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて以下の条件で測定（GPC測定）したポリスチレン換算の重量平均分子量である。

<測定条件>

- ・ GPC測定装置：東ソー社製，HLC-8320
- ・ GPCカラム（以下の順に通過）：東ソー社製
TSK gel super H-H
TSK gel super HM-H
TSK gel super H2000
- ・ 測定溶媒：テトラヒドロフラン
- ・ 測定温度： 40°C

[0109] 〔実施例2～7〕

架橋剤の含有量、並びに、ヒンダードアミン系安定剤の種類および含有量を表1に記載の通り変更した以外は、実施例1と同様にしてワーク加工用シートを得た。

[0110] 〔比較例1〕

ヒンダードアミン系安定剤を使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてワーク加工用シートを得た。

[0111] 〔比較例 2〕

ヒンダードアミン系安定剤を使用せず、代わりに、ヒンダードフェノール系安定剤としてのオクタデシル 3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (ADEKA 社製, 製品名「アデカスタブ AO-50」) を 0.5 質量部の配合量で使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてワーク加工用シートを得た。

[0112] 〔試験例〕 (粘着力の測定)

実施例および比較例にて製造したワーク加工用シートを、25 mm 幅の短冊状に裁断した。得られた短冊状のワーク加工用シートから剥離シートを剥離し、露出した粘着剤層の粘着面を、鏡面加工してなるシリコンウエハの当該鏡面に対して、温度 23℃、相対湿度 50% の環境下で、2 kg ゴムローラーを用いて貼付し、測定用サンプルとした。

[0113] 得られた測定用サンプルについて、シリコンウエハへの貼付 20 分後において、万能引張試験機 (オリエンテック社製, 製品名「テンシロン UTM-4-100」) を用い、23℃ の条件下で、シリコンウエハから、剥離速度 300 mm/min、剥離角度 180° にてワーク加工用シートを剥離し、JIS Z0237:2009 に準じた 180° 引き剥がし法により、シリコンウエハに対する粘着力 (mN/25 mm) を測定した。これにより得られた粘着力を、加熱前且つ UV 照射前 (加熱前-UV 前) における粘着力とした。結果を、表 1 に示す。

[0114] また、上記と同様に得た測定用サンプルについて、シリコンウエハへの貼付 20 分後において、温度 23℃、相対湿度 50% の環境下で、紫外線照射装置 (リンテック社製, 製品名「RAD-2000 m/12」) を用いて紫外線 (UV) 照射 (光源: 高圧水銀ランプ、照度: 230 mW/cm²、光量: 190 mJ/cm²) を行った。当該紫外線照射後における測定用サンプルについて、上記と同様に、ワーク加工用シートをシリコンウエハから引き離

す測定を行い、シリコンウエハに対する粘着力（ $\text{mN}/25\text{mm}$ ）を測定した。これにより得られた粘着力を、加熱前且つUV照射後（加熱前－UV後）における粘着力とした。結果を、表1に示す。

[0115] また、上記と同様に得た測定用サンプルを、アルミ箔で包んだ状態でオープンにて 170°C で1時間加熱した。加熱終了後、測定用サンプルをオープンから取り出し、室温にて5分間静置して冷却させた後、上記と同様にシリコンウエハに対する粘着力（ $\text{mN}/25\text{mm}$ ）を測定した。これにより得られた粘着力を、加熱後且つUV照射前（加熱後－UV前）における粘着力とした。結果を、表1に示す。

[0116] さらに、上記と同様に得た測定用サンプルを、アルミ箔で包んだ状態でオープンにて 170°C で1時間加熱した。加熱終了後、測定用サンプルをオープンから取り出し、室温にて5分間静置して冷却させた後、上記と同一の条件にて紫外線照射を行った。当該紫外線照射後における測定用サンプルについて、上記と同様に、ワーク加工用シートをシリコンウエハから引き離す測定を行い、シリコンウエハに対する粘着力（ $\text{mN}/25\text{mm}$ ）を測定した。これにより得られた粘着力を、加熱後且つUV照射後（加熱後－UV後）における粘着力とした。結果を、表1に示す。

[0117] なお、表1に記載の略号等の詳細は以下の通りである。

LA-52：テトラキス（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジル）1，2，3，4－ブタンテトラカルボキシレート（ADEKA社製，製品名「アデカスタブLA-52」，Nメチル型ヒンダードアミン系安定剤）

LA-63P：1，2，3，4－ブタンテトラカルボン酸と1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジノール及び3，9－ビス（2－ヒドロキシ－1，1－ジメチルエチル）－2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンとの混合エステル化物（ADEKA社製，製品名「アデカスタブLA-63P」，Nメチル型ヒンダードアミン系安定剤）

LA-57：テトラキス（1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジル）1，2，3，4－ブタンテトラカルボキシレート（ADEKA社製

，製品名「アデカスタブル A-57」，NH型ヒンダードアミン系安定剤）
 AO-50：オクタデシル 3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（ADEKA社製，製品名「アデカスタブル AO-50」）

[0118] [表1]

	架橋剤の含有量 (質量部)	ヒンダードアミン系安定剤		ヒンダードフェノール系安定剤		粘着力 (mN/25mm)			
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	加熱前 -UV前	加熱前 -UV後	加熱後 -UV前	加熱後 -UV後
実施例1	4.5	LA-52	0.5	-	-	4800	30	11200	590
実施例2	4.5	LA-63P	0.5	-	-	4500	30	9200	160
実施例3	1.5	LA-63P	1	-	-	7500	40	10500	260
実施例4	0.9	LA-63P	1	-	-	9400	40	12000	270
実施例5	0.9	LA-63P	5	-	-	9500	40	11000	110
実施例6	0.9	LA-63P	10	-	-	9800	40	11000	100
実施例7	4.5	LA-57	0.5	-	-	4600	40	10650	1100
比較例1	4.5	-	-	-	-	4500	40	11400	5650
比較例2	4.5	-	-	AO-50	0.5	4400	30	10700	4600

[0119] 表1から分かるように、実施例に係るワーク加工用シートでは、加熱を行っていない場合において、紫外線照射によって粘着力を良好に低下させることができ、さらには、加熱を行った場合であっても、紫外線照射によって粘着力を十分に低下させることができた。一方、ヒンダードアミン系安定剤を使用していない比較例1およびヒンダードアミン系安定剤の代わりにヒンダードフェノール系化合物を使用した比較例2に係るワーク加工用シートでは、加熱を行っていない場合では実施例と同様に紫外線照射によって粘着力を低下させることができたものの、加熱を行った場合には、紫外線照射を行っても粘着力を十分に低下させることができなかった。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明のワーク加工用シートは、半導体ウエハ等のワークの加工に好適に使用することができ、特に、加工前または加工後のワークを積層した状態でワーク加工用シートを加熱する工程を含むワークの加工方法に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、前記基材における片面側に積層された粘着剤層とを備えるワーク加工用シートであって、
- 前記粘着剤層が、ヒンダードアミン系安定剤を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤から構成されている
- ことを特徴とするワーク加工用シート。
- [請求項2] 前記ヒンダードアミン系安定剤は、Nアルキル型ヒンダードアミン系安定剤であることを特徴とする請求項1に記載のワーク加工用シート。
- [請求項3] 前記活性エネルギー線硬化性粘着剤は、側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入されたアクリル系重合体および前記ヒンダードアミン系安定剤を含有する粘着剤組成物から形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載のワーク加工用シート。
- [請求項4] 前記粘着剤層における前記基材とは反対の面側に、加工前または加工後のワークを積層した状態で、前記ワーク加工用シートを加熱する工程を備えるワーク加工方法に使用されることを特徴とする請求項1に記載のワーク加工用シート。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のワーク加工用シートの、前記粘着剤層における前記基材とは反対側の面にワークを貼合する貼合工程と、
- 前記ワークを、前記ワーク加工用シート上に貼合された状態で、加熱を伴う処理に供する加熱工程と、
- 前記加熱を伴う処理に供した前記ワークを前記ワーク加工用シート上にてダイシングすることで、前記ワークが個片化してなる加工済みワークを得るダイシング工程と
- を備えることを特徴とする加工済みワークの製造方法。