

半導体製造用紫外線硬化型粘着テープの粘着特性 (I)

—レオロジー視点からのアプローチ—

Adhesive Properties of Ultraviolet Curable Pressure-Sensitive Adhesive Tape for Semiconductor Processing (I) -Interpretation via Rheological Viewpoint-

小澤 武 廣 *
Takehiro Ozawa

石 渡 伸 一 *2
Shinichi Ishiwata

加 納 義 久 *
Yoshihisa Kano*

概 要 アクリルコポリマー [ポリ (アクリル酸 2-エチルヘキシル- co -アクリル酸) ; P(2EHA-AA)] と紫外線 (UV) 硬化オリゴマー [ウレタンアクリレートオリゴマー; UAO] とのブレンドについて、剥離力、プローブタック、保持力などの粘着 (PSA) 特性を評価した。P(2EHA-AA)/UAO ブレンドの剥離力とプローブタックの値は、UV 照射により劇的に低下した。一方、保持力に関しては、すべてのブレンドにおいて (UV 硬化したブレンドでさえ)、高保持力を維持した。この PSA 特性の低減化メカニズムを、動的粘弾性、DSC、動的接触角 (DCA) により調査した。すべてのブレンド (UV 未照射, UV 照射ともに) について、剥離力は貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' の増加に伴い単調に低下した。また、UV 照射後のブレンドにおける弾性率、ガラス転移温度 (T_g) は UV 照射前のブレンドより高い値を示した。それゆえ、剥離力とプローブタックの低減は、UV 照射に伴う弾性率の増大、及び T_g の上昇に起因しているものと判断した。すなわち、接着試験を行う際に、UV 硬化したブレンドでは、変形エネルギー率が低下したものと推測した。他方、DCA の測定結果では、ブレンド表面におけるポリマー鎖のセグメント運動性は、剥離力、プローブタック値の低減化に影響を及ぼさないものと推察した。

1. はじめに

アクリルコポリマーで構成される感圧接着剤 (PSA) は、包装、プリント、電気絶縁、自動車などの様々な工業分野で利用されている。一般に、アクリル系粘着剤の PSA 特性 (タック、剥離力、保持力) は、タッキファイヤーや異種ポリマーとのブレンド、分子量とその分布、極性モノマーとの共重合、及び架橋システムによって制御されている。近年、アクリル系粘着剤コポリマーの PSA 特性が、動的粘弾性、表面張力、及び相溶性など様々な因子を考察することにより解釈されている^{1)~6)}。しかしながら、PSA 特性は結合過程と解結合過程によって左右されるため、その解明は成されていないのが現状である。

ところで、紫外線 (UV) 硬化技術は、既にペイントや接着の分野で確立されている。接着の分野で用いられる UV 硬化型接着剤は、室温で瞬間的に被着体に結合することの特徴としている。この UV 硬化技術はアクリル系粘着剤の PSA 特性の制御に対し、非常に有効である (特に高粘着力から低粘着力への変換)。粘着特性が変化する理由として、粘着剤自体の機械的な特性、表面張力及び相溶性が、UV 照射によって劇的に変化する

ためと予想される。また、UV 硬化型アクリル系粘着剤の PSA 特性の値は、UV オリゴマーの種類、ブレンド比率、UV 照射条件によって制御できる可能性がある。したがって、UV 硬化型 PSA において、成分間の相溶性の調査も非常に重要になる。

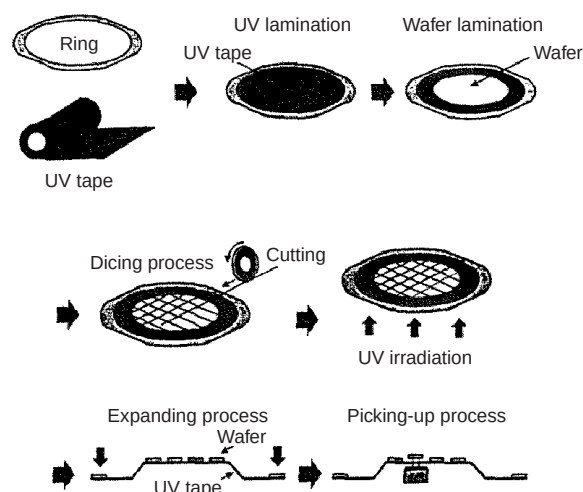


図1 UV硬化型PSAテープを用いたダイシング工程の概略
Schematics of dicing process using UV tape

* 環境・エネルギー研究所 高分子材料技術センター

*2 産業機材事業部 機能部品

最近、様々な種類のPSAテープが、半導体製造工程（バックグラインド、ダイシング等）で使用されるように^{7)~9)}なってきた。特に、UV硬化型PSAテープは、ダイシング工程に対し、非常に効果的な材料であることが知られている^{10)~13)}。図1にUV硬化型PSAテープを用いたダイシング工程の概略を示す。ウエハをチップサイズにカッティングする工程では、PSAテープとウエハとの間で強い接着力が必要になる。もし、PSAテープとウエハとの接着力が弱ければ、ダイシングされたチップがPSAテープから分離し、チップ飛びが生じてしまう。一方、ダイシングされたチップをピックアップする工程では、PSAテープとウエハとの接着力は、弱いことが要求される。UV硬化型PSAはアクリル系粘着剤ポリマー、UV硬化型オリゴマー、光開始剤で構成されているので、PSA特性は半導体製造工程中でUVを照射することによって制御可能となる。言い換えれば、UV硬化型PSAテープではUV照射前は高粘着であり、UVを照射することにより粘着性が消失する。UV硬化型オリゴマーの骨格は、ポリエステル、エポキシ、ウレタンであり、その官能基は $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ や $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ などである。光開始剤は300~450 nmのUVを吸収する。そして、UV硬化における開始反応は、光開始剤からUV硬化型オリゴマーへのラジカル反応によって生じる。このラジカルがオリゴマーに作用し、最終的には、UV硬化型オリゴマーが重合する。

本報では、アクリル系粘着剤ポリマー／ウレタンアクリレートオリゴマーブレンドにおいて、UV照射前後におけるPSA特性を比較した。また、PSA特性に対するウレタンアクリレートオリゴマーの添加効果を調査した。更に、PSA特性の低減化メカニズムを、動的粘弾性、DSC、及び動的接触角（DCA）によって評価した。

2. 実験

2.1 試料

UV硬化型粘着剤の構成を表1に示す。アクリル系粘着剤ポリマーはアクリル酸2-エチルヘキシルとアクリル酸で構成されている[P(2EHA-AA)]。ウレタンアクリレートオリゴマー(UAO)と1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(1-HCPK)を、それぞれUV硬化型オリゴマーと光開始剤として選択した。1-HCPKの吸収ピークは327 nmである。P(2EHA-AA)、UAO、光開始剤を混入した酢酸エチル溶液を、PETフィルムあるいは剥離紙上にハンドコーティングにより塗布した。塗布後、90℃で2~3 min間乾燥し、23±3℃の条件化で1週間以上放置した。ブレンドフィル

ムの厚さは20 μmであった。UV照射(500 mJ/cm²)には高圧水銀灯を使用した。

2.2 測定

PSA特性をJIS-Z0237に準拠して測定した。シリコンウエハに対するUVテープの剥離力を、剥離角度90°、剥離速度50 mm/minの条件で評価した。接触時間は24 hである。UVテープのプロブタックは25℃で行った(レスカ製プロブタックテスター)。プロブはステンレス製である。保持力の測定では、粘着テープの25 mm×25 mm部分を、ステンレスチールに貼付した。30 min経過後、9.8 Nの力を加え、25℃の試験温度下で測定した。UV照射後のテープの剥離力測定では、UVテープを貼付した後、UVを照射し、その後剥離した。

UV硬化型粘着剤のガラス転移温度 T_g は、セイコー電子製RDC-200ロボットDSCにより決定した(窒素ガス雰囲気下、10 K/minの昇温速度)。

UV硬化型粘着剤(UV照射前後)の動的粘弾性を、レオメトリックス製RDA II、セイコー電子製DMS200を用いて評価した。貯蔵弾性率 E' 、 G' 、損失弾性率 E'' 、 G'' 、力学的損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性を、周波数1 Hzの条件下で測定した。

UV硬化型粘着剤の損失率 Δ を、オリエンテック製剛体振り子型粘弾性装置(DDV-OPA III)を用いて、-100~100℃の範囲で評価した。加熱速度は5 K/minである。本装置の特徴は、テープ状で粘着剤の動力学的特性を評価できることである(先端がナイフエッジ状の振り子を試料上に置くことにより、動力学測定を行なえる)。

動的接触角DCAを、オリエンテックDCA20(ウイルヘルミー方式)により測定した。水を標準液体として用いた。浸水速度は100 mm/min、温度は23℃である。アクリルコポリマーP(2EHA-AA)/UVオリゴマーUAO 50/50ブレンドの10 wt%酢酸エチル溶液を調製した。アルミニウム板(20 mm×50 mm×0.3 mm)をこの溶液に浸した後、40℃で24時間真空乾燥した。DCA測定に関する詳細は、既報^{14),15)}に示されている。

3. 結果及び考察

P(2EHA-AA)/UAOブレンドについて、90°剥離力とUAO添加量との関係を図2に示す。UV照射前の粘着剤では、剥離力の値はUAO添加量の増加につれて増大している。一方、UV照射後の粘着剤では、剥離力のレベルはUAO添加量にともない低下している。UAOを40部添加したUV硬化後の粘着剤において、剥離力は完全に消失した。図3にはプロブタック値とUAO添加量との関係が示されている。UV照射前の粘着剤では、プロブタック値はUAO添加量の増加につれて増大している。一方、UV硬化後の粘着剤では、P(2EHA-AA)100部に対してUAOを40部添加するとプロブタック値が完全に消失した。言い換えれば、P(2EHA-AA)/UAOブレンドにおける剥離力、プロブタックは、UV照射によって劇的に低減した。これらのブレンドは高い保持力を示した(80000秒でずれなし)。我々はブレンド間における粘着特性値(剥離力、プロブタック)の違い、及びUV照射によるPSA特性の低減は、動的粘弾性、表面特性及び相溶性によって説明できるものと予想した。そこで、P(2EHA-AA)/UAOブレンドにおいて、動的粘弾性(貯蔵弾性率 G' 、力学的損失正接 $\tan \delta$)、DSC、及び動

表1 UV硬化型粘着剤の構成
Composition of adhesive

Acrylic adhesive polymer	Poly (2-ethylhexyl acrylate-co-acrylic acid) P (2EHA-AA) Mw = 220000, Mw/Mn=7.3	100 phr
UV oligomer	Urethane acrylate oligomer	10, 20, 30, 40, 50 phr
Initiator	1-hydroxy cyclohexyl phenylketone	5 phr
Curing agent	Polyisocyanate	4 phr

的接触角を評価した。

粘着剤ポリマーに関して、PSA特性と動的粘弾性との相関性については、既に多くの研究者によって報告されている^{1)~3), 16), 17)}。例えば、PSA特性に影響を及ぼす物理化学的因子のオリジナルな解析として、Dahlquistによる報告がある¹⁶⁾。彼の提案は、1 sでの粘着剤の圧縮クリープコンプライアンスが $10^{-6}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上になると、粘着剤と被着体との分子レベルでの接触が達成されるというものである (Dahlquist クライテリオン)。Tse¹⁾並びにYang²⁾はPSA特性 T を粘着剤の結合過程と解結合過程を考慮することにより、次式で表現した。

$$T = W_a \cdot B \cdot D \quad (1)$$

ここで W_a は粘着剤-被着体間の熱力学的接着仕事、 B は結合過程の関数であり、粘着剤の平坦弾性率 G_e に依存する。 D は解結合過程に関係し、粘着剤の損失弾性率 G'' の増加につれて増大する。これらの既報告に基づき、我々はP(2EHA-AA)/UAOブレンドのPSA特性は、動的粘弾性によって影響さ

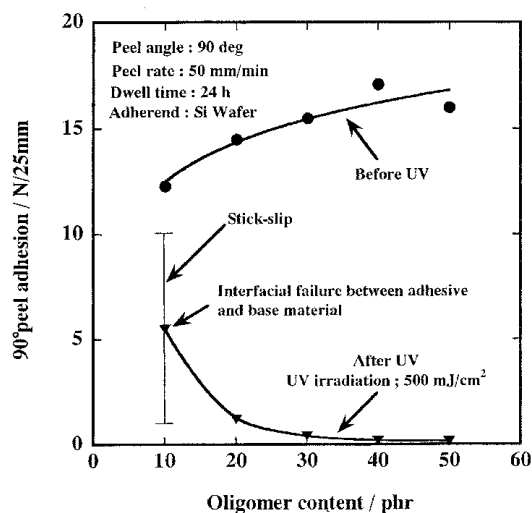


図2 90°剥離力のUAO添加量依存性
Relationship between 90° peel adhesion and UAO content for P(2EHA-AA)/UAO blends

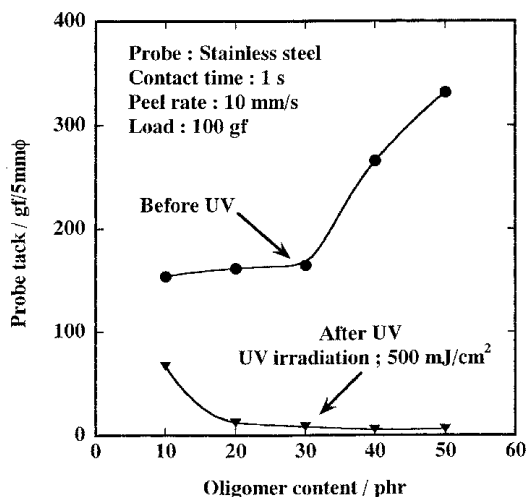


図3 プローブタック値のUAO添加量依存性
Relationship between probe tack and UAO content for P(2EHA-AA)/UAO blends

れるものと推察した。UV照射前のP(2EHA-AA)/UAOブレンドについて、貯蔵弾性率 G' の温度依存性を図4に示す。 G' は温度の上昇につれて低下している。高温側 (平坦領域) において、 G' はUAO添加量の増加につれて低下している。恐らく、UAOの分子量 (粘度) がP(2EHA-AA)のそれより著しく低いため、平坦弾性率のレベルがUAOを導入することによって低下したのであろう。上述したように、UV未照射のブレンドについて、剥離力及びプローブタックはUAO添加量の増加に伴い増加した。我々は、UV未照射のブレンドでは、結合過程の関数がTseの式(1)にしたがいPSA特性に影響を及ぼしているものと考えた。

UV硬化後のP(2EHA-AA)/UAOブレンドについて、(a) 引っ張り貯蔵弾性率 $E' = 3G'$ 、(b) 力学的損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性を、図5に示す。P(2EHA-AA)100部に対してUAOを20部含むP(2EHA-AA)/UAOブレンドにおける E' の値は、UAOを50部含むそれとほぼ一致している。一方、UAOを10部含むブレンドの E' の値は、UAOを20部含むそれより著しく小さい。さらに、UAOを10部含むブレンドにおける $\tan \delta$ の値は、測定温度範囲においてUAOを20部含むそれより著しく大きい。このUAOを20部含むブレンドにおいて、剥離力、プローブタックの値は著しく低下した。それゆえ、我々はUV硬化したブレンドにおいて、その粘着特性は、動的粘弾性の影響を受けているものと推測した。

つぎに、UV照射に伴うPSA特性の低減化のメカニズムを、動的粘弾性、DSC、及び動的接触角DCAによって調べた。P(2EHA-AA)100部に対してUAOを10部添加したP(2EHA-AA)/UAOブレンドについて、UV照射前後における G' 及び $\tan \delta$ の温度依存性を図6に示す。UAOを10部添加したブレンドでは、UV照射により G' の値が増大している。UV硬化後のブレンドにおいて、 $\tan \delta$ 値が極大になる温度は、5 K程度高温側にシフトしている。特に、ゴム状平坦領域における G' の増加が、UAOを10部添加したブレンドにおいて明確に観察された。ゴム状平坦弾性率 G_e はポリマー鎖の絡み合いに影響を及ぼすので、我々はP(2EHA-AA)ポリマー鎖において、絡み合い点間

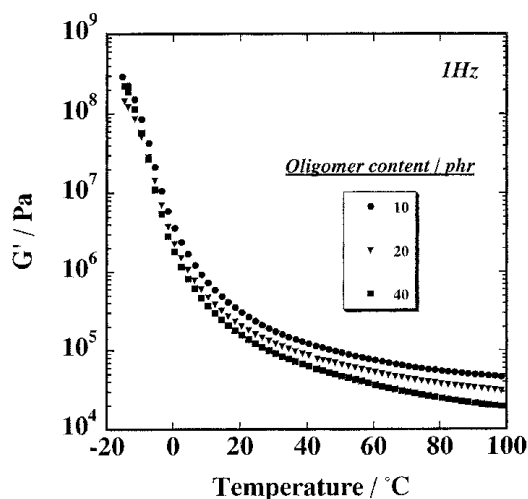


図4 UV照射前の貯蔵弾性率 G' の温度依存性
Temperature dependence G' of non UV cured P(2EHA-AA)/UAO blends

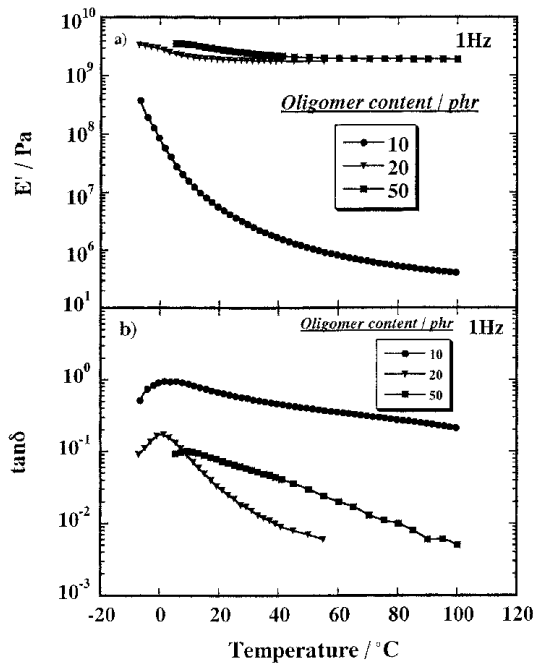


図5 UV照射後の貯蔵弾性率 E' 及び $\tan \delta$ の温度依存性
Temperature dependence of (a) extensive storage moduli E' and (b) dynamic loss tangent $\tan \delta$ for UV cured P(2EHA-AA)/UAO blends

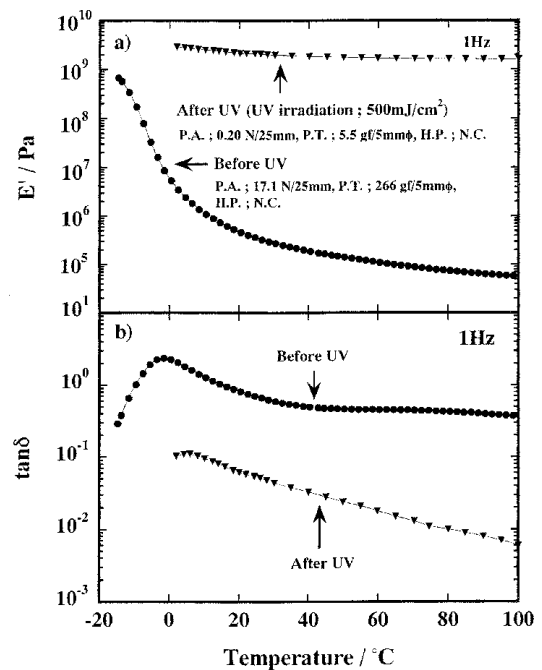


図7 P(2EHA-AA)/UAOブレンド (UAO 40 phr) の (a) E' 及び (b) $\tan \delta$ の温度依存性
Temperature dependence of (a) storage moduli E' and (b) dynamic loss tangent $\tan \delta$ for P(2EHA-AA)/UAO blend with 40 phr UAO. The peel adhesion (P.A.), probe tack (P.T.), and holding power (H.P.) values are listed in the Figure. N.C.; Non Creep 80000 sec

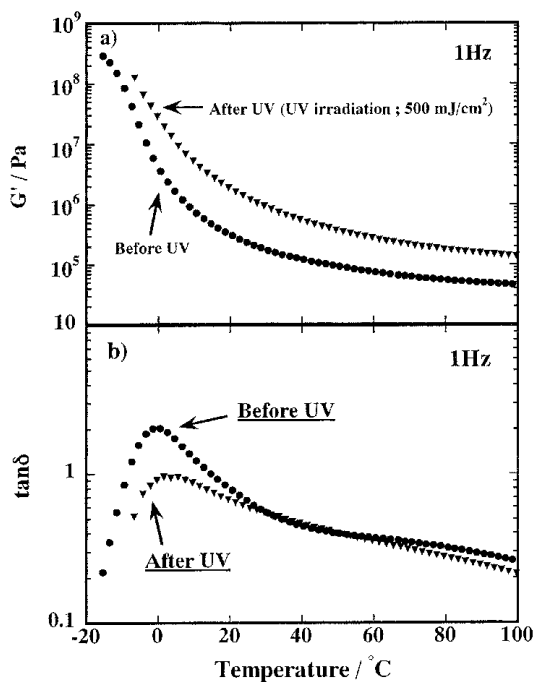


図6 P(2EHA-AA)/UAOブレンド (UAO 10 phr) の (a) G' 及び (b) $\tan \delta$ の温度依存性
Temperature dependence of (a) G' and (b) $\tan \delta$ of P(2EHA-AA)/UAO blend with 10 phr UAO

分子量が、UV照射によって低下したものと推測した。UAOを40部添加したP(2EHA-AA)/UAOブレンドについて、(a) 引っ張り貯蔵弾性率 E' 、及び (b) 力学的損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性を図7に示す。図中には、剥離力 (P.A.)、プローブタック (P.T.)、及び保持力 (H.P.) の値も記載した。 $\tan \delta$ の値は

UVを照射することにより低下している。 $\tan \delta$ が極大値を示す温度 (T_{Dmax}) も、UVを照射することにより高温側にシフトしている。25°Cにおいて、UV未照射ブレンドの E' 値は 10^5 Paを示しているが、UV硬化したブレンドの E' 値は 10^9 Paのレベルにまで増大した。Dahlquist¹⁶⁾は粘着剤の E' 値が 10^6 Paより小さくなると、タックが発現することを指摘している。実際にUV照射前の粘着剤における剥離力及びプローブタックの値は、UV硬化後のそれに比べて著しく大きかった。それゆえ、我々は接着力の低減は、UV照射に伴う弾性率の増加と T_g の増加によって引き起こされたものと推察した。

UV照射に伴う T_g の増加がDSC解析によって確認された。図8はP(2EHA-AA)/UAOブレンドのDSC曲線を示している。UV照射前後におけるブレンドのガラス転移温度 T_g が、図中に示されている。UAOを10部及び50部含むブレンドにおいて、UV硬化後の T_g はUV前のそれに比べて5°C程度高い。恐らく、P(2EHA-AA)ポリマー鎖におけるセグメントの運動性が、UV照射によって低下したのであろう。ところで、すべてのブレンドにおいて、UV照射しても試料は透明であった。またブレンドの T_g も単一だったので、我々はP(2EHA-AA)はUAOとセグメントレベルで相溶しているものと判断した。

粘着性は、粘着剤の表面近傍における動的粘弾性によって支配される。前報¹⁸⁾において、表面近傍における動的粘弾性は、直接タック値に影響を及ぼした。UV照射前後において、表面近傍における粘弾性も異なるものと期待される。したがって、40部 UAOを添加したP(2EHA-AA)/UAOブレンドについて、図9に示されるように、動的損失率 Δ の温度依存性を、剛体振

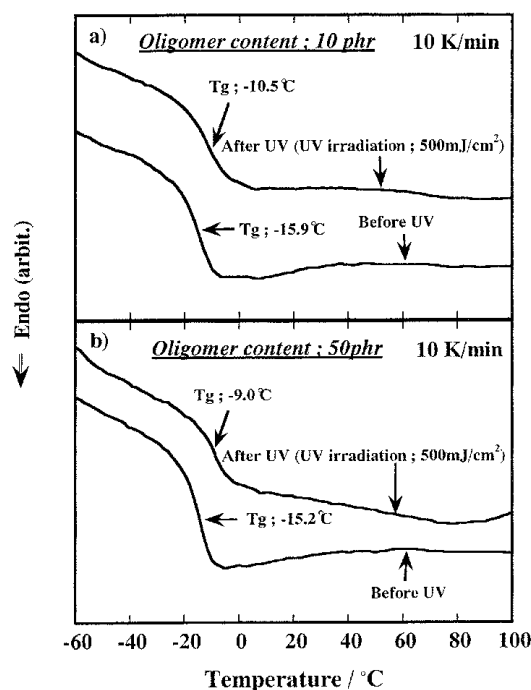


図8 P(2EHA-AA)/UAOブレンドのDSC曲線
DSC thermograms of P(2EHA-AA)/UAO blends

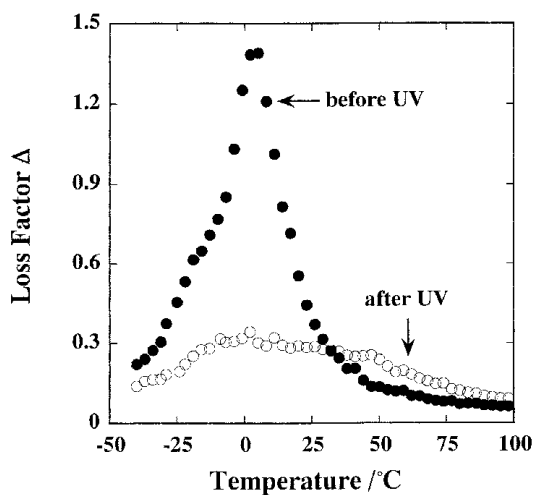


図9 P(2EHA-AA)/UAOブレンド (UAO 40 phr) の動的損失率 Δ の温度依存性。a) UV照射前, b) UV照射後
Temperature dependence of dynamic loss factor Δ for P(2EHA-AA)/UAO blend with 40 phr UAO. a) non-UV, b) after UV

り子型粘弾性によって測定した。UV照射前後において、 Δ -温度曲線の形状は著しく異なっている。それゆえ、我々はUV照射前後における剥離力及びプローブタック値の違いには、表面近傍の動力学的な性質の違いも関連しているものと考えた。

そこで、P(2EHA-AA)100部に対してUAOを50部添加したP(2EHA-AA)/UAOブレンドについて、表面近傍のポリマー鎖の運動性を、動的接触角DCAによって評価した。UAOを50部添加したブレンドにおける前進・後退接触角結果を表2にまとめた。UV前後のブレンドにおいて、約12度の接触角のヒステリシスが観察された。汎用のポリマーでは接触角のヒステリ

表2 UAOを50部添加したP(2EHA-AA)/UAOブレンドにおける前進・後退接触角結果
Dynamic contact angle for P(2EHA-AA)/UAO blend with 50 phr UAO

	Advancing Contact Angle (deg.)	Receding Contact Angle (deg.)
Before UV	92.4	79.9
After UV	92.6	80.0

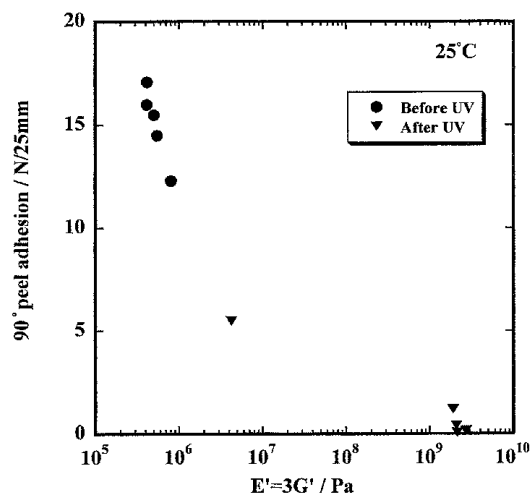


図10 P(2EHA-AA)/UAOブレンドにおける90°剥離力と貯蔵弾性率 $E'=3G'$ との関係
Relationship between 90° peel adhesion and storage moduli $E'=3G'$ for P(2EHA-AA)/UAO blends

シスは、以下の因子によって発生する。a) 表面汚染物、b) 表面粗さ、c) 表面構造の不均質性、d) セグメントの再配向、再配列、e) 膨潤、及びf) 変形。我々はブレンドの T_g が室温より著しく低いため、ポリマー鎖の表面近傍におけるセグメントの再配向、再配列が接触角のヒステリシスに影響を及ぼしているものと推察した。換言すれば、ブレンドが空気中から水中に移動するとき、表面構造の再配向、再配列を示す。これらのブレンドは高い前進接触角と低い後退接触角を示す。P(2EHA-AA)は、ブレンド-水界面で再配向、再配列を生じ易い成分と推測した。一方、前進・後退接触角の値は、UV照射前後では変化しなかった。このことは、表面近傍におけるポリマー鎖のセグメント運動性は、UV照射によって変化していないことを示唆する。我々は、表面のセグメント運動性は、剥離力やプローブタック値の低減化に影響を及ぼしていないものと推測した（界面条件において、ブレンド/水系とブレンド/被着体系とは異なるものの）。

以上の結果から、我々は剥離力、プローブタックの低減化は、UV照射に伴う弾性率の増加と T_g の上昇によって引き起こされているものと考えた。図10にP(2EHA-AA)/UAOブレンドにおける90°剥離力と貯蔵弾性率 $E'=3G'$ との関係を示す。90°剥離力は $E'=3G'$ の増加につれて増大している。図11に示されるように、90°剥離力と損失弾性率 $E''=3G''$ との関係は、90°剥離力vs.貯蔵弾性率 $E'=3G'$ との関係に似ている。解結合過程の関数がTseの式(1)に従いPSA特性に影響を及ぼすならば、PSA特性は粘着剤ポリマーの $E''=3G''$ の増加につれて単

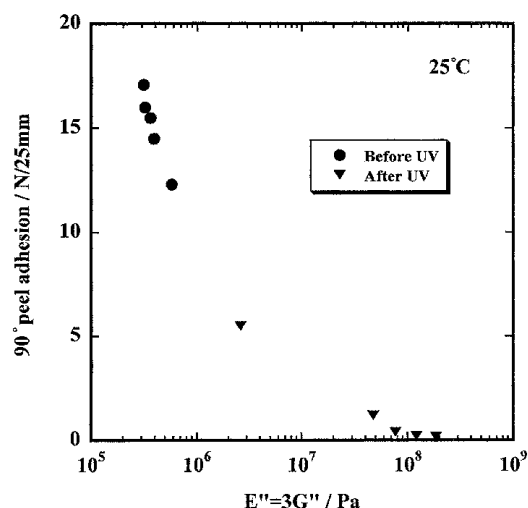


図11 P(2EHA-AA)/UAOブレンドにおける90°剥離力と損失弾性率 $E''=3G''$ との関係
Relationship between 90° peel adhesion and storage moduli $E''=3G''$ for P(2EHA-AA)/UAO blends

調に増大するはずである。しかしながら、P(2EHA-AA)/UAOブレンドにおいて、剥離力は $E''=3G''$ の増加につれて低下した。したがって、我々は、接着試験を行う際にUV硬化したブレンドの変形能率が、UV照射によって還元したものと推測した。

4. おわりに

P(2EHA-AA)/UAOブレンドについて、PSA特性を評価した。P(2EHA-AA)/UAOブレンドにおける剥離力やプローブタックの値は、UV照射によって激減した。そこで、PSA特性の低下のメカニズムを、動的粘弾性、DSC、DCAによって検討した。UV照射によって弾性率の増加と T_g の上昇が観察されたので、我々は剥離力やプローブタックの低減化は、UV照射に伴う弾性率の増加と T_g の上昇によって引き起こされているものと判断した。言い換えれば、接着試験を行う際にUV硬化

したブレンドの変形能率が、UV工程によって還元されたものと推測した。一方、UV照射前後において、DCAの結果は変化しなかった。我々は、表面近傍におけるポリマー鎖のセグメント運動性は、剥離力やプローブタック値の低減化に影響を及ぼさないものと判断した。最終的に、我々はP(2EHA-AA)/UAOブレンドは、ダイシングやバックグラインドなどの半導体製造工程に対して、有効な材料であることを指摘する。

謝辞

動的接触角の測定は、岐阜大学 紘村教授に御支援頂いた。ここに深謝します。

参考文献

- 1) M. F. Tse: J. Adhesion Sci. Technol. 3, 551 (1989)
- 2) H. W. H. Yang: J. Appl. Polym. Sci. 55, 645 (1995)
- 3) E. P. Chang: J. Adhesion 34, 189 (1991)
- 4) Y. Kano, N. Sato, and S. Akiyama: Polym. J. 23, 1489 (1991)
- 5) Y. Kano and S. Akiyama: J. Appl. Polym. Sci. 63, 307 (1997)
- 6) H. J. Kim and H. Mizumachi: J. Appl. Polym. Sci. 56, 201 (1995)
- 7) 森本雄一: "粘着製品の最新応用技術", CMC Press, 東京, pp.171-174, 1998
- 8) 飯田誠: コンバーテック 23(5), 18 (1995)
- 9) 吉倉広志: 工業材料 46 (4), 5 (1998)
- 10) Furukawa Electric Co. Ltd., United States Patent, 4999242, 5149586
- 11) 江部和義, 近藤健: 日本接着学会誌 33, 251 (1997)
- 12) Y. Kano and T. Ozawa: Proceeding of The Third China-Japan Seminar on Advanced Engineering Plastics, Polymer Alloys and Composites, China, pp.117-119, 1998
- 13) 加納義久, 石渡伸一, 小澤武廣: 接着 43, 20 (1999)
- 14) 紘村知之: 膜 21, 197 (1996)
- 15) Y. Kano, S. Akiyama, T. Kasemura and S. Takahashi: Polym. Networks Blends 6, 153 (1996)
- 16) C. A. Dahlquist: Tack in Adhesion: Fundamentals and Practice, Ministry of Technology, McLaren, London, 142 (1969)
- 17) M. A. Kreneski, J. F. Johnson, and S. C. Temin: Rev. Macromol.Chem. Phys. C26,143 (1986)
- 18) Y. Kano, S. Akiyama, and T. Kasemura: J. Appl. Polym. Sci. 50, 1619 (1993)