

광 반응성기를 갖는 아크릴 점착제의 합성과 반도체 다이싱 테이프로의 적용 연구

박희웅* · 장남규*,** · 권기욱* · 신승한*,**,†

*한국생산기술연구원 청정기술연구소 친환경융합소재연구부문,
**과학기술연합대학원대학교 청정공정·에너지 시스템공학과
(2023년 7월 27일 접수, 2023년 7월 31일 수정, 2023년 8월 1일 채택)

Synthesis of Pressure-sensitive Acrylic Adhesives with Photoreactive Groups and Their Application to Semiconductor Dicing Tapes

Hee-Woong Park*, Nam-Gyu Jang*,**, Kiok Kwon* and Seunghan Shin*,**,†

*Green and Sustainable Materials R&D Department, Research Institute of Clean Manufacturing System,
Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 31056, Korea

**Green Process and Energy system Engineering, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea
(Received July 27, 2023; Revised July 31, 2023; Accepted August 1, 2023)

초 록

반도체 제조공정인 다이싱 공정용 점착 테이프를 제조하기 위해 다양한 개수의 광 반응성기를 갖는 화합물을 합성하였고 아크릴 공중합체에 도입하여 UV 경화형 아크릴 점착제를 제조하였다. 합성된 광반응성 화합물($f = 2$ 또는 3)의 구조는 NMR을 이용하여 확인하였다. 광반응성 화합물($f = 1\sim 3$)은 우레탄 반응을 통해 아크릴 점착제의 결가지로 도입되었고, FT-IR 측정을 통해 UV 경화형 아크릴 점착제가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. UV 조사 전 후의 박리강도 변화는 실리콘 웨이퍼를 기재로 하여 평가되었으며, UV 조사 전 점착제의 높은 박리강도(~ 2000 gf/25 mm)가 UV조사 후 크게 감소(~ 5 gf/25 mm)하였다. 다 관능성 광 반응기가 도입된 점착제의 점착력 감소 효과가 가장 컸으며 FE-SEM을 통한 표면 잔류물 측정 결과, UV 조사 후의 표면 잔류물도 매우 낮은 수준($\sim 0.2\%$)으로 관찰되었다.

Abstract

In this work, adhesive tapes were prepared for the dicing process in semiconductor manufacturing. Compounds with different numbers of photoreactive groups ($f = 1$ to 3) were synthesized and incorporated into acrylic copolymers to formulate UV-curable acrylic adhesives. Structural confirmation of the synthesized photoreactive compounds ($f = 2$ or 3) was performed using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The introduction of the photoreactive compounds into the acrylic adhesive was accomplished by urethane reactions, and the successful synthesis of the UV-curable acrylic adhesive was verified by Fourier transform infrared (FT-IR) measurements. To evaluate the performance of the adhesive, the peel strength was evaluated before and after UV irradiation using a silicon wafer as a substrate. The adhesive exhibited high peel strength (~ 2000 gf/25 mm) before UV exposure, which was significantly reduced (~ 5 gf/25 mm) after UV exposure. Interestingly, the adhesive containing multifunctional photoreactive compounds showed the most significant reduction in peel strength. In addition, surface residue measurements by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) showed minimal surface residue ($\sim 0.2\%$) after UV exposure. Overall, these results contribute to the understanding of the behavior of UV-curable acrylic adhesives and pave the way for potential applications in semiconductor manufacturing processes.

Keywords: Pressure-sensitive adhesive, Dicing tape, Photoreactive groups, Peel strength

† Corresponding Author: Korea Institute of Industrial Technology, Green and Sustainable Materials R&D Department, Research Institute of Clean Manufacturing System, Cheonan 31056, Korea;
University of Science and Technology, Process and Energy system Engineering, Daejeon 34113, Korea
Tel: +82-41-589-8426 e-mail: shshin@kitech.re.kr

1. 서 론

아크릴 접착제(Acrylic pressure sensitive adhesive)는 아크릴 단량체 기반 접착제로 특이한 점탄성 특성으로 인해 추가적인 화학반응 없이 가벼운 압력만으로도 접착력이 발생한다[1,2]. 다양한 단량체 조합을 통해 넓은 스펙트럼의 물성을 얻을 수 있으며, 낮은 가격, 높은 빛 투과성 및 내수성 등의 장점으로 인해 전 산업에 걸쳐 가장 널리 사용되는 접착제의 한 분류이다[3-5]. 이러한 특징으로 인해 반도체 제조 공정 중 하나인 다이싱 공정에도 아크릴 접착제를 이용한 다이싱 테이프가 사용되고 있다. 다이싱 테이프는 실리콘 웨이퍼를 고정하는 데 사용되며, 공정 전에서는 웨이퍼 보호를 위한 높은 접착력, 공정 후에는 칩 픽업을 위해 낮은 박리력과 잔류물 수준이 요구된다[6-7]. 이러한 조건을 충족시키기 위한 테이프도 UV경화형 접착 테이프가 개발되어 사용되고 있다[8]. UV경화형 접착제는 아크릴 공중합체에 광 반응성을 도입하여 제조되며, 테이프 제조 후 표면에 UV를 조사하면 UV 가교로 인해 모듈러스가 급격히 증가하여 접착력이 감소하는 현상을 이용한다[9]. 일반적으로 UV경화형 접착제는 저 분자량의 다관능성 광반응형 올리고머를 아크릴 공중합체에 첨가하여 제조된다[10-11]. 그러나 이 경우, 저 분자량의 물질을 단순히 첨가하여 혼합하기 때문에 혼화성 문제, 낮은 응집력, 실리콘 웨이퍼 상에 다량의 잔류물이 관찰되는 등의 문제가 있다[12]. 다른 제조 방법으로는 가교된 아크릴 공중합체에 다 관능성 광반응형 올리고머를 첨가 후, UV 조사를 통해 IPN (interpenetration network) 구조를 형성시켜 높은 응집력을 가지는 접착제를 제조하는 방법이 있다. 그러나 이 방법의 경우 UV 조사 전 상대적으로 낮은 접착력과 상대적으로 높은 잔류물로 인해 실제 적용에는 한계를 보였다[13]. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 광 반응성기를 갖는 화합물을 아크릴 공중합체에 직접적으로 도입하여 UV 경화형 접착제를 제조하는 방법이 연구되었다. 선행 연구를 보면, glycidyl methacrylate와 acrylic acid의 개환반응[14-16], isocyanatoethyl methacrylate를 이용한 우레탄 반응[17] 등으로 아크릴 공중합체에 광반응기를 도입한 후, UV를 조사하여 매우 높은 접착력 감소와 낮은 잔류물 수준을 얻었다고 보고하였다. 다관능 아크릴 모노머는 반응 후 높은 가교밀도 및 빠른 반응 속도를 제공하는 것으로 알려져 있지만[18,19], 이와 관련된 연구는 매우 적은 편이다. 특히, 광경화형 작용기의 수, 도입량, UV 광량 등이 UV 경화형 접착에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 진행된 것이 없다.

본 연구에서는 아크릴 접착제에 광 반응성 특성을 부여하고 높은 가교 수준을 유도하여 UV 반응 후 낮은 접착력 및 잔류물 수준을 유도하기 위해, 이소시아네이트 말단을 갖는 다관능성 아크릴 화합물을 합성하였다. 다관능성 아크릴 화합물은 작용기 수($f = 1\sim 3$)에 따라 준비되었으며, 아크릴 공중합체와의 우레탄 반응을 통해 각각 도입되었다. 합성된 접착제들의 UV 조사 전후의 접착력과 잔류물 수준이 평가되었으며, 새로운 다이싱 테이프로서의 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA, 98%), 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA, 96%), isobornyl acrylate (IBA, >85%), azobisisobutyronitrile (AIBN, 12 wt% in acetone), ethyl acetate (EA, 99.5%), hexane (HX, 99.5%), tetrahydrofuran (THF, 99.9%), isophorone diisocyanate (IPDI, 98%), pentaerythritol triacrylate (PETA, technical grade) 그리고 dibutyltin di-

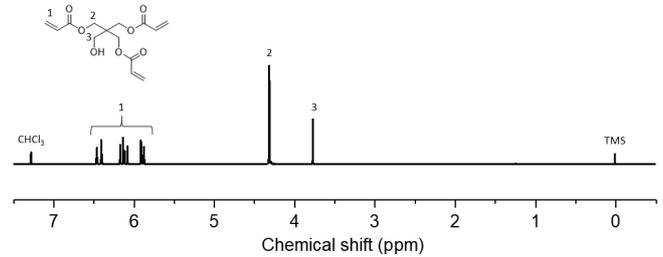


Figure 1. ¹H NMR spectrum of purified PETA.

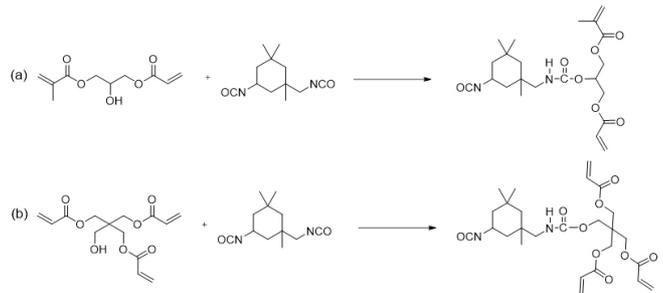


Figure 2. Synthesis of isocyanate-terminated multifunctional acryl monomers (a) NAMP, (b) NPETA.

laurate (DBTDL, 95%)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 2-Isocyanatoethyl acrylate (AOI, 98%)와 1-(acryloyloxy)-3-(methacryloyloxy)-2-propanol (AMP, > 80%)는 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.에서 구매하였다. Irgacure 907 (광개시제, 2-methyl-4-methylthio-2-morpholinopropiophenone, 98%)는 BASF사에서 구매하였다. PETA는 높은 순도로 사용하기 위해, 칼럼 크로마토그래피(EA:H_X = 1:2)법으로 정제하여 사용하였으며, ¹H NMR 측정을 통해 구조를 확인하였다(Figure 1). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 6.48~5.80 (9H, CH₂, CH in C=C), 4.35~4.30 (6H, CH₂), 3.78~3.75 (2H, CH₂). 실험에 사용된 나머지 모든 시약은 모두 추가 정제를 거치지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. 기본 아크릴 접착제의 합성

본 실험에 사용되는 기본 아크릴 접착제는 아크릴 단량체를 열 개시제를 이용하여 공중합하여 준비하였다. 자세한 합성 방법은 다음과 같다. 1000 mL 둥근바닥 플라스크에 질소 분위기를 만든 뒤, 2-EHA (162.5 g, 0.88 mol), 2-HEA (37.5 g, 0.33 mol), IBA (50 g, 0.24 mol), EA (250 g, 용매)를 적가하였다. 용액이 균일한 상태가 될 수 있도록 15분간 교반한 뒤, 온도를 80 °C로 승온하였다. 이후 AIBN solution (4.17 g, 전체 아크릴 모노머의 0.1 wt%)을 1시간에 걸쳐 매우 천천히 적가하였다. 12시간 추가 교반 뒤 상온에서 용액을 식혀 반응을 종결하였다.

2.3. 이소시아네이트기를 가지는 광경화형 화합물의 합성

합성은 IPDI와 Hydroxyl기를 가지는 다수의 광반응기를 가지는 화합물의 우레탄반응을 유도하여 진행하였다(Figure 2). 자세한 합성 방법은 2.3.1 및 2.3.2에 제시하였다.

2.3.1. NCO-terminated AMP (NAMP)의 합성

질소 분위기의 250 mL 둥근 바닥플라스크에 IPDI (25.94 g, 0.12 mol), DBTDL (0.05 g, 0.1 wt%) 그리고 EA (50.94 g, 용매)를 적가하

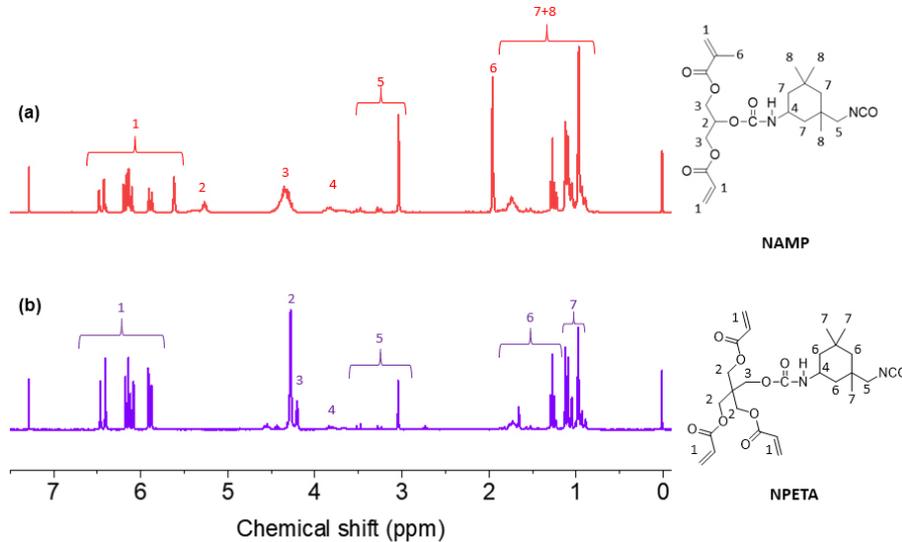


Figure 3. ^1H NMR spectra of isocyanate terminated photoreactive monomer (a) NAMP, (b) NPETA

었다. 균일한 용액을 제조하기 위해 50°C 에서 10분간 교반하였으며, AMP (25.00 g, 0.12mol)을 2시간에 걸쳐 매우 천천히 적가하였다. 1시간 추가 교반 뒤, 상온에서 식혀 반응을 종결하였다. 칼럼 크로마토그래피(EA: HX = 1: 2)법을 이용하여 정제하였으며, 무색 오일형태의 NAMP를 50% 수율로 얻을 수 있었다. 합성물의 화학 구조 확인을 위해 ^1H NMR 측정을 진행하였으며, Figure 3(a)에 그 결과를 제시하였다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.55~5.55 (m, 5H, C=C), 5.44~5.22 (m, 1H, CH), 4.48~4.20 (m, 4H, CH_2), 3.93~3.61 (m, 1H, CH), 3.56~2.97 (m, 2H, CH_2), 2.07~2.04 (s, 3H, CH_3), 1.98~1.51 (m, 2H, CH_2), 1.34~0.85 (m, 13H, CH_2 , CH_3).

2.3.2. NCO-terminated PETA (NPETA)의 합성

질소 분위기의 250 mL 둥근 바닥플라스크에 IPDI (11.10 g, 0.05 mol), DBTDL (0.05 g, 0.1 wt%) 그리고 EA (25.5 g, 용매)를 적가하였다. 균일한 용액을 제조하기 위해 50°C 에서 10분간 교반하였으며, PETA (14.90 g, 0.05 mol)을 2시간에 걸쳐 매우 천천히 적가하였다. 1시간 추가 교반 뒤, 상온에서 식혀 반응을 종결하였다. 칼럼 크로마토그래피(EA: HX = 1: 2)법을 이용하여 정제하였으며, 무색 오일형태의 NPETA를 45% 수율로 얻을 수 있었다. 합성물의 화학 구조 확인을 위해 ^1H NMR 측정을 진행하였으며, Figure 3 (b)에 그 결과를 제시하였다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.47~5.85 (m, 9H, C=C), 4.34~4.25 (s, 4H, CH_2), 4.22~4.18 (s, 2H, CH_2), 3.90~3.60 (m, 1H, CH), 3.55~3.00 (m, 2H, CH_2), 1.90~1.20 (m, 6H, CH_2), 1.15~0.89 (m, 9H, CH_3).

2.4. UV 광경화형 아크릴 점착제의 합성

UV 광경화형 점착제는 광경화기 수에 따라 3가지 점착제를 준비하였다(Figure 4). 기본 아크릴 점착제 내의 hydroxy기와 합성된 광경화형 화합물의 isocyanate기 간의 우레탄 반응을 유도하여 진행하였으며, hydroxyl group의 10~60 mol%의 광경화 화합물을 도입하였다. 자세한 조성은 Table 1과 같고, 자세한 합성법은 다음과 같다. 기본 아크릴 점착제(50 g, 50 wt% 용액)를 질소 분위기의 250 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 50°C 로 승온시킨 후 10분간 교반하였다. 그 다음, iso-

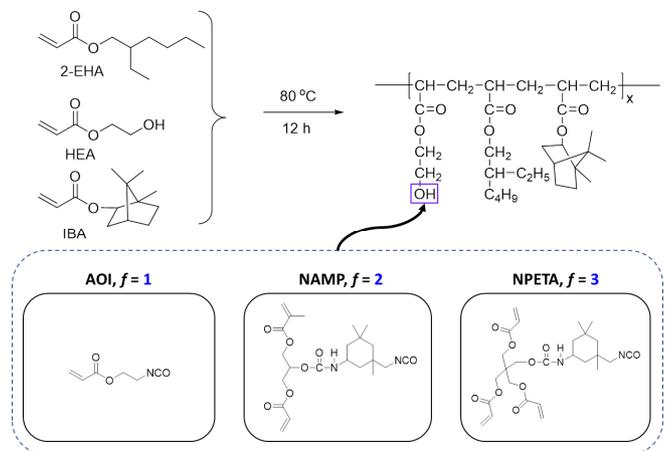


Figure 4. Synthesis of photoreactive acrylic copolymer.

cyanate기를 가지는 광경화형 화합물(AOI, NAMP, NPETA)와 DBTDL (0.1 wt%)를 소량의 EA에 녹인 후 용액을 1시간에 걸쳐 천천히 적가하였다. 1시간 추가 교반 뒤 상온에서 식혀 반응을 종결하였다.

2.5. UV 광경화형 점착 테이프의 제조

점착테이프는 다음과 같이 제조하였다. 20 g PSA 용액(50%, 10 g polymer)에 0.1 g Irgacure 907 (0.1 part, 광개시제)을 첨가하였다. 완성된 용액을 corona 처리된 PET film (0.1 mm 두께)에 Baker applicator를 이용하여 코팅하였다. 코팅 표면 레벨링을 위해 상온에서 1시간 방치한 뒤, 80°C 순환식 오븐에서 20분간 건조 후 35°C 에서 12시간 추가 건조하였다. 이후 불소이형필름을 이용하여 코팅면을 보호하였으며, 최종 코팅 두께는 약 $25\ \mu\text{m}$ 였다. 준비된 점착테이프의 광경화를 위해, UV curing system (LZ-UH402RCH, Lichtzen, Korea)을 이용하여 UV 조사를 진행하였다. UV 파장대는 365 nm, intensity는 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 이었으며, UV 조사량은 UV 노출 시간에 따라 통제하였다. 또한 UV Power PUCK II radiometer (EIT 2.0 LLC, USA)를 이용하여 UV 조사량을 확인하였다.

Table 1. Detailed Composition of Photocurable PSA

Sample	Control PSA (50 wt%, g)	Monomer		mol (%)	DBTDL (wt%)
		Type	g		
Control	-	-	-	-	0
PSA-A10	50 (OH = 32.39 mmol)	AOI (<i>f</i> = 1)	0.46	3.22	10
PSA-A20			0.91	6.46	20
PSA-A40			1.82	12.91	40
PSA-A60			2.76	19.38	60
PSA-N10			1.41	3.22	10
PSA-N20			2.82	6.46	20
PSA-N40		5.64	12.91	40	
PSA-N60		8.46	19.38	60	
PSA-P10		1.68	3.22	10	
PSA-P20		NPETA (<i>f</i> = 3)	3.36	6.46	20
PSA-P40			6.73	12.91	40
PSA-P60			10.1	19.38	60

2.6. 분석 기기 및 실험방법

¹H NMR은 Spectrospin 300 (Bruker, USA)를 이용하여 CDCl₃를 solvent로 하여 측정하였다. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra는 NICOLET 6700 spectrometer (Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 얻었다. FT-IR 측정 샘플은 KBr pellet 위에 샘플을 코팅하고 40 °C 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하여 제조하였다. 제조된 샘플들은 transmittance mode로 측정되었으며 측정 범위는 650~4000 cm⁻¹, resolution은 4 cm⁻¹이었다. 합성된 점착제의 분자량은 Agilent PL-GPC 220 gel permeation chromatography (GPC, Agilent Technologies, USA)를 이용하여 측정하였다. GPC column은 polystyrene narrow standard를 이용하여 calibration을 진행하였다. 작동 온도는 35 °C로 설정하였으며, THF를 용매로 사용하였다. 샘플은 0.1 wt% 농도로 THF에 녹여 준비하였다. 180° 필 강도(peel strength)는 SurTA system (ChemiLab, Korea)를 이용하여 측정하였다. 제조된 점착테이프를 60 × 100 mm 크기로 자른 후 silicon wafer에 붙여 샘플을 준비하였다. 샘플은 2 kg roller로 2회 왕복하였으며, 이후 상온에서 20분간 방치하였다. 준비된 샘플을 기기에 거치시킨 후 300 mm/min의 속도로 측정하였다. 필 강도 측정 후 silicon wafer 위의 잔류물은 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM 6701F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 샘플을 적절한 사이즈로 자른 뒤, sputter coater 107 auto (Cressington Scientific Instruments, UK)를 이용하여 30초간 sputtering을 진행 후 측정하였다. 촬영 배율은 100배였다. 잔류물의 남아있는 정도를 파악하기 위해, 촬영한 이미지 파일을 Image J 프로그램 이용하여 변환시킨 후 잔류물의 Area를 분석하여 잔류물의 %를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광경화형 화합물(NAMP, NPETA)의 구조 확인

광경화형 화합물은 DBTDL 촉매를 이용하여 IPDI와 AMP, PETA의 우레탄 반응으로 합성되었다. IPDI는 1차 지방족 이소시아네이트(primary aliphatic isocyanate)와 2차 지방족 이소시아네이트(secondary

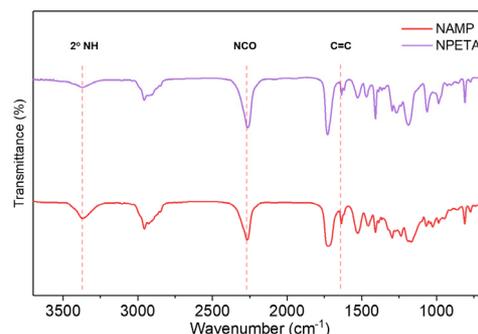


Figure 5. FT-IR Spectra of NAMP and NPETA.

cycloaliphatic isocyanate)를 가지고 있으며 이 둘의 반응성이 다른 것으로 알려져 있다. Lomölder에 따르면[20], DBTDL 촉매 하에서 우레탄 반응을 진행 시, 2차 지방족 이소시아네이트의 선택성이 매우 높은 것으로 알려져 있다. 합성된 광경화형 화합물의 구조는 FT-IR, ¹H NMR을 이용하여 확인하였다. Figure 5에 광경화형 화합물의 FT-IR 스펙트럼이 제시되어 있다. NH stretching vibration (3300 cm⁻¹), NCO stretching vibration (2250 cm⁻¹) 그리고 C=C stretching vibration (1640 cm⁻¹)이 존재함을 확인하였다. NMR 데이터와 FT-IR 스펙트럼을 고려할 때, 광경화형 화합물이 성공적으로 합성된 것으로 판단된다.

3.2. 광경화형 화합물의 아크릴 점착제로의 도입

광경화형 화합물이 그래프팅(grafting)된 광경화형 점착제의 구조는 FT-IR 측정을 통해 분석하였다. Figure 6에 광경화형 화합물 AOI, NAMP, NPETA가 각각 40 mol% 도입된 점착제의 FT-IR 스펙트럼을 제시하였다. 스펙트럼에서 -OH stretching vibration (3500 cm⁻¹)이 감소하였으며, -NH stretching vibration (3300 cm⁻¹), C=C stretching vibration (1640 cm⁻¹)이 도입된 것을 확인하였다. 특히 NCO stretching vibration (2250 cm⁻¹)이 완전히 사라진 것으로 보아 광경화형 점착제의 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. Table 2에 합성된 점착제의 분자량 및 겔분율을 제시하였다. 도입 mol%에 따라 분

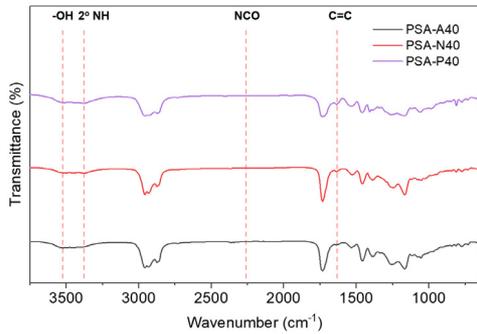


Figure 6. FT-IR Spectra of photoreactive PSA.

Table 2. General Information of Photoreactive PSA

	Mn	Mw	PDI	Gel fraction (%)
Control	234000	585000	2.50	1.95
PSA-A10	233000	588000	2.52	2.14
PSA-A20	234000	596000	2.54	1.98
PSA-A40	239000	606000	2.53	2.22
PSA-A60	245000	620000	2.54	2.41
PSA-N10	231000	599000	2.59	1.99
PSA-N20	249000	619000	2.48	2.06
PSA-N40	250000	620000	2.48	2.13
PSA-N60	242000	617000	2.55	2.91
PSA-P10	235000	589000	2.51	2.31
PSA-P20	238000	596000	2.50	2.27
PSA-P40	248000	619000	2.50	2.48
PSA-P60	252000	626000	2.48	3.12

자량이 소폭 상승하는 경향이 보이는데, 이는 그래프팅 반응을 위해 추가적인 가열과 교반을 진행하였기 때문으로 판단된다. 합성된 점착제들의 분자량은 컨트롤과 비교 시 유사한 수준이었다. 겔분율의 경우 역시 소폭 상승하였지만(2~3%) 컨트롤과 비슷한 수준이었다. 이와 같은 결과는 광경화기 도입 반응 동안 열 가교와 같은 의도치 않은 반응이 거의 일어나지 않았으며 광경화형 점착제가 잘 제조되었음을 의미한다[17].

3.3. 광경화형 점착제의 점착 특성 평가

Figure 7(a)에 UV 조사 전 광경화형 점착테이프의 180° 필 강도가 제시되어 있다. 모든 샘플의 항복 모드(failure mode)는 계면과피(interfacial failure mode)였다. 컨트롤 시료의 점착력은 2260 gf/25 mm 수준이었으며, 광경화기 도입량에 따라 모든 점착제가 소폭 하락하였으나 모두 높은 수준의 점착력을 보였다 (2260~1994 gf/25 mm). Figure 7(b)에 UV 1 J/cm² 조사 후의 180° 필 강도 측정 결과가 제시되어 있다. PSA-A, PSA-N, PSA-P 시리즈 모두 40 mol%까지 가파르게 점착력이 하락하였으며, 점착력은 PSA-P > PSA-N > PSA-A 순으로 낮았다. 한편, 40 mol% 이상 도입된 경우 점착력 하락 효과는 그리 크지는 않았다. Figure 7(c)에 광경화형 화합물 40 mol%가 도입된 점착제들의 UV 조사량(0.5~3.0 J/cm²)에 따른 필 강도 측정 결과를 표시하였다. 같은 조사량일 경우에는 도입된 광경화기 수가 많을수록 점착력이 감소하였으며, UV 조사량에 따른 점착력 감소량이 1 J/cm² 이

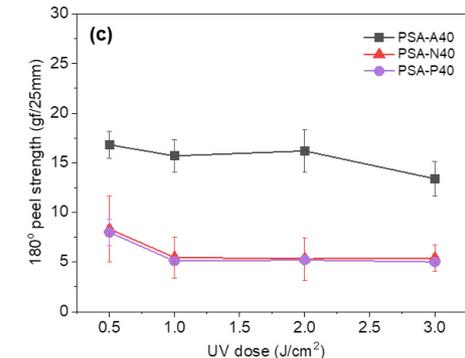
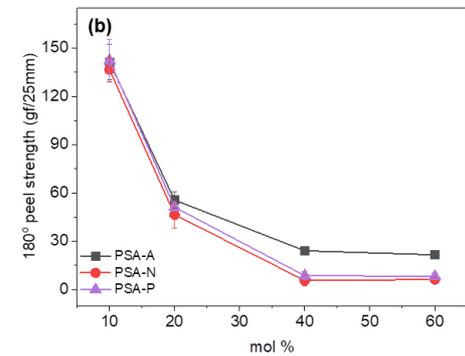
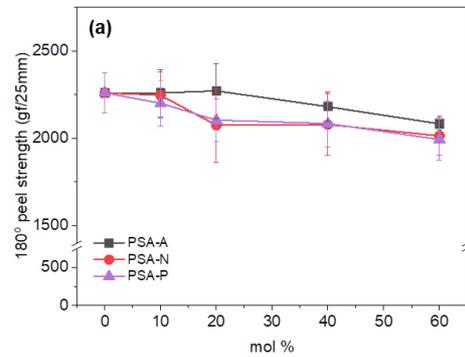


Figure 7. 180° peel strength of photoreactive PSA (a) Peel strength change according to the amount of photoreactive monomer introduced (b) Peel strength change of photoreactive PSA irradiated with UV 1 J/cm² (c) Peel strength change according to UV dose.

후로는 크지 않았다. NAMP ($f = 2$), NPETA ($f = 3$)가 도입된 점착제의 UV 조사량에 따른 필 강도는 유사하였고 모두 매우 낮은 수준을 보였다(10~5 gf/25 mm). 결과적으로, 다 관능을 가지는 광경화 화합물을 도입한 경우 높은 점착력 수준을 유지하면서, UV 조사 후에는 매우 낮은 점착력을 가지는 점착제를 제조할 수 있었다.

3.4. 광경화형 점착제의 잔류물 특성 평가

광경화형 점착제의 필 강도 측정 후 표면 잔류물을 FE-SEM을 통해 평가하였다. Figure 8에 샘플의 SEM 사진과 변환된 이미지 사진이 제시되어 있다. 또한 Table 3에 변환된 이미지에서 계산된 면적비(Area%) 값을 제시하였다. 컨트롤 샘플의 경우 UV 조사 후 점착제 제조 후 잔류하는 단량체의 반응이 좀 더 진행되어 잔사가 소폭 감소한 것으로 해석되며, 그에 비해 광경화형 화합물이 도입된 점착제는 UV

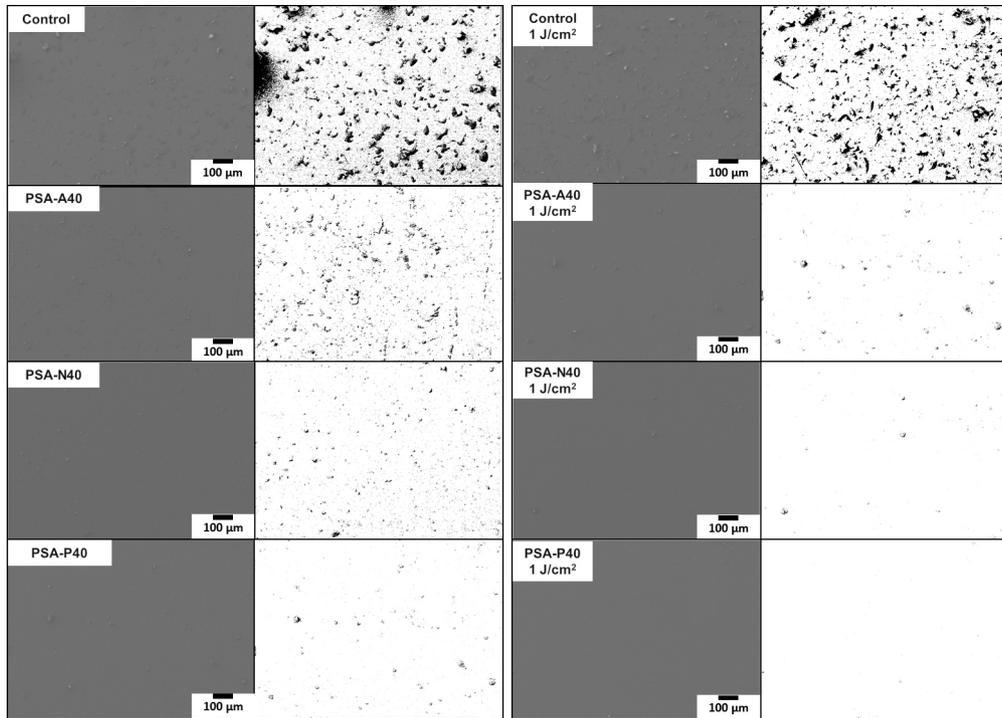


Figure 8. SEM images and converted images of the silicon wafer surface after peel strength measurement ($\times 100$).

Table 3. Surface Residue on Silicon Wafer after Peel Strength Measurement (%)

Sample	Residue (%)	Residue (%) with UV irradiation
Control	15.7	10.87
PSA-A40	5.41	0.51
PSA-N40	4.41	0.24
PSA-P40	3.18	0.21

가교로 인해 잔사가 매우 큰 수준으로 감소하였음을 확인하였다. 특히 PSA-N40, PSA-P40 샘플의 잔사는 약 0.2%로 줄어, 다수 아크릴기 ($f = 2, 3$) 도입의 효과가 매우 큼을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 작용기 수가 다른 광반응성 화합물이 아크릴 점착제의 물성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 광반응성 화합물이 아크릴 공중합체에 그래프팅된 광반응성 아크릴 점착제를 제조하였다. 광반응성 화합물로는 AOI ($f = 1$)를 비교 물질로 하여 NAMP ($f = 2$)와 NPETA ($f = 3$)를 합성하여 사용하였다. 광반응성 화합물들은 아크릴 점착제의 hydroxyl group에 우레탄 반응을 통해 아크릴 점착제에 도입하였다. 광경화형 점착제의 180° 펄 강도는 UV 조사 전 기본 점착제와 유사한 수준으로 높은 점착력을 보였으며, UV 조사 후에는 가교 반응으로 인해 점착력이 크게 감소하였다. 또한 PSA-A ($f = 1$)와 비교하여 PSA-N, P ($f = 2, 3$)의 다수의 아크릴이 제공하는 높은 가교도로 인해 점착력이 더 크게 감소한 것을 확인하였다. FE-SEM에 의한 표면 분석 결과, PSA-N40 ($f = 2$), PSA-P40 ($f = 3$)의 실리콘 웨이퍼에서의 표면 잔류물이 거의 관찰되지 않았다. 결론적으로 UV 광경화형 점

착제를 제조함에 있어 다수의 광반응성기를 갖는 화합물을 도입하여 UV 조사를 실시했을 시, 더 높은 가교밀도 제공으로 인한 점착제의 급격한 모듈러스 상승으로 점착력이 더 감소할 것이라는 가설을 입증하였다. 이렇게 제조된 점착제는 높은 초기 점착력을 유지하면서도 UV 경화에 의해 실리콘 웨이퍼에서 테이프를 분리하는데 매우 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 본 연구는 웨이퍼 공정용 다이싱 테이프 제조 개발에 있어 또 다른 접근법을 소개하며, 의미 있는 결과를 제공할 것이라 생각한다.

감 사

이 연구는 한국생산기술연구원의 빅 이슈 프로그램 (프로젝트 번호 EO20113)의 지원 하에 진행되었습니다.

References

1. H. Park, H. Seo, J. Lee, and S. Shin, Adhesion improvement of the acrylic pressure-sensitive adhesive to low-surface-energy substrates using silicone urethane dimethacrylates, *Eur. Polym. J.*, **137**, 109949 (2020).
2. Z. Czech and M. Wojciechowicz, The crosslinking reaction of acrylic PSA using chelate metal acetylacetonates, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2153-2160 (2006).
3. S. Baek, S. Jang, and S. Hwang, Sustainable isosorbide-based transparent pressure-sensitive adhesives for optically clear adhesive and their adhesion performance, *Polym. Int.*, **66**, 1834-1840 (2017).
4. E. Mehravar, M. A. Gross, A. Agirre, B. Reck, J. R. Leiza, and J. M. Asua, Importance of film morphology on the performance of thermo-responsive waterborne pressure sensitive adhesives, *Eur. Polym. J.*, **98**, 63-71 (2018).

5. M. Zhu, Z. Cao, H. Zhou, Y. Xie, G. Li, N. Wang, Y. Lie, L. He, and X. Qu, Preparation of environmentally friendly acrylic pressure-sensitive adhesives by bulk photopolymerization and their performance, *RSC Adv.*, **10**, 10277-10284 (2020).
6. H. Park, S. Seo, K. Kwon, and S. Shin, Preparation of UV-curable PSAs by grafting isocyanate-terminated photoreactive monomers and the effect of the functionality of grafted monomers on the debonding properties on Si wafers, *RSC Adv.*, **13**, 11874-11882 (2023).
7. S. Lee, J. Park, Y. Lee, H. Kim, M. Rafailovich, and J. Sokolov, Adhesion performance and UV-curing behaviors of interpenetrated structured pressure sensitive adhesives with 3-MPTS for Si-wafer dicing process, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **26**, 1629-1643 (2012).
8. K. Ebe, H. Seno, and K. Horigome, UV curable pressure-sensitive adhesives for fabricating semiconductors. I. Development of easily peelable dicing tapes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 436-441 (2003).
9. P. Hao, B. Sun, X. Chu, Y. Sun, X. Xing, S. Liu, E. Tang, and X. Xu, Effect of castor oil based urethane oligomer on properties of UV-curable pressure sensitive adhesive for peelable wafer dicing tape, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **34**, 2499-2509 (2020).
10. C. Ryu, B. Pang, H. Kim, H. Kim, J. Park, S. Lee, and K. Kim, Wettability and adhesion characteristics of photo-crosslinkable adhesives for thin silicon wafer, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **40**, 197-201 (2013).
11. H. Joo, H. Do, Y. Park, and H. Kim, Adhesion performance of UV-cured semi-IPN structure acrylic pressure sensitive adhesives, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **20**, 1573-1594 (2006).
12. B. Sun, H. Wang, Y. Fan, X. Chu, S. Liu, S. Zhao, and M. Zhao, Fully cross-linked UV-induced peelable acrylic PSA prepared from a dual curable castor oil based urethane acrylate oligomer for wafer dicing, *Prog. Org. Coat.*, **163**, 106680 (2022).
13. P. Hao, T. Zhao, L. Wang, S. Liu, E. Tang, and X. Xu, IPN structured UV-induced peelable adhesive tape prepared by isocyanate terminated urethane oligomer crosslinked acrylic copolymer and photo-crosslinkable trifunctional acrylic monomer, *Prog. Org. Coat.*, **137**, 105281 (2019).
14. C. Ryu, B. Pang, J. Han, and H. Kim, Effect of Photo-crosslinking on Clean Debonding of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives from Silicon Wafer, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **25**, 705-712 (2012).
15. B. Pang, C. Ryu, X. Jin, and H. Kim, Preparation and properties of UV curable acrylic PSA by vinyl bonded graphene oxide, *Appl. Surf. Sci.*, **285**, 727-731 (2013).
16. B. Pang, C. Ryu, and H. Kim, Effect of naphthyl curing agent having thermally stable structure on properties of UV-cured pressure sensitive adhesive, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3195-3200 (2014).
17. J. Han, Y. Zhou, G. Bai, W. Wei, X. Liu, and X. Li, Preparation of photo-crosslinkable acrylic copolymer and its debonding property on silicon wafer, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **36**, 424-436 (2022).
18. S. Lee, J. Park, C. Park, D. Lim, H. Kim, J. Song, and J. Lee, UV-curing and thermal stability of dual curable urethane epoxy adhesives for temporary bonding in 3D multi-chip package process, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **44**, 138-143 (2013).
19. H. Joo, Y. Park, H. Do, H. Kim, S. Song, and K. Choi, The curing performance of UV-curable semi-interpenetrating polymer network structured acrylic pressure-sensitive adhesives, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **21**, 575-588 (2007).
20. R. Lomölder, F. Plogmann, and P. Speier, Selectivity of isophorone diisocyanate in the urethane reaction influence of temperature, catalysis, and reaction partners, *J. Coat. Technol. Res.*, **69**, 51-57 (1997).

Authors

Hee-Woong Park; Ph.D., Post Doctor, Green and Sustainable Materials R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 31056, Korea; binufamily@kitech.re.kr

Nam-Gyu Jang; M.Sc., Researcher, Green and Sustainable Materials R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 31056, Korea, Green Process and Energy system Engineering, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea; cnoo7546@kitech.re.kr

Kiok Kwon; Ph.D., Principal Researcher, Green and Sustainable Materials R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 31056, Korea; kioks@kitech.re.kr

Seunghan Shin; Ph.D., Principal Researcher, Professor, Green and Sustainable Materials R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 31056, Korea, Green Process and Energy system Engineering, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea; shshin@kitech.re.kr