



(10) 申请公布号 CN 120092060 A

(43) 申请公布日 2025.06.03

(21) 申请号 202480004664.7

(22) 申请日 2024.02.27

(30) 优先权数据

2023-031137 2023.03.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2024/006916 2024.02.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/181390 JA 2024.09.06

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 张晔 上田洸造 绪方雄大

沈尻绚

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 吴磊

(51) Int.Cl.

C09J 133/04 (2006.01)

C09J 7/38 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

H01L 21/301 (2006.01)

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

粘合剂组合物、粘合带、半导体晶片的处理方法和半导体器件的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种能够兼顾对凹凸的优异的埋入性和优异的剥离性能的粘合剂组合物。另外,本发明的目的在于提供具有含有该粘合剂组合物的粘合剂层的粘合带。此外,本发明的目的在于提供使用该粘合带的半导体晶片的处理方法和半导体器件的制造方法。本发明涉及一种粘合剂组合物,其含有(甲基)丙烯酸类共聚物,上述(甲基)丙烯酸类共聚物包含源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元,上述(甲基)丙烯酸类共聚物在侧链具有碳-碳双键。

1. 一种粘合剂组合物,其特征在于,含有(甲基)丙烯酸类共聚物,所述(甲基)丙烯酸类共聚物包含源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元,所述(甲基)丙烯酸类共聚物在侧链具有碳-碳双键。
2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸类共聚物中的所述源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元的含有比例为15质量%以上。
3. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键当量为0.05meq/g以上。
4. 根据权利要求1、2或3所述的粘合剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸类共聚物包含源自含极性官能团的单体的结构单元。
5. 根据权利要求4所述的粘合剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸类共聚物中的所述源自含极性官能团的单体的结构单元的合计含有比例为0.01质量%以上且30质量%以下。
6. 根据权利要求4或5所述的粘合剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸类共聚物的酸值为10mgKOH/g以下。
7. 根据权利要求4、5或6所述的粘合剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸类共聚物的羟值为5mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下。
8. 根据权利要求1、2、3、4、5、6或7所述的粘合剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸类共聚物的重均分子量为20万以上且200万以下。
9. 根据权利要求1、2、3、4、5、6、7或8所述的粘合剂组合物,其还含有光聚合引发剂。
10. 根据权利要求1、2、3、4、5、6、7、8或9所述的粘合剂组合物,其还含有无机填料。
11. 根据权利要求1、2、3、4、5、6、7、8、9或10所述的粘合剂组合物,其还含有多官能低聚物或多官能单体。
12. 根据权利要求1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11所述的粘合剂组合物,其还含有气体产生剂。
13. 根据权利要求1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12所述的粘合剂组合物,其还含有增粘剂。
14. 一种粘合带,其具有含有权利要求1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12或13所述的粘合剂组合物的粘合剂层。
15. 根据权利要求14所述的粘合带,其中,所述粘合剂层中的源自生物的碳的含有率为10%以上。
16. 根据权利要求14或15所述的粘合带,其中,所述粘合剂层的凝胶分率为10质量%以上且90质量%以下,
所述粘合剂层的在150°C加热1小时后的凝胶分率或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光后的凝胶分率为90质量%以上。
17. 根据权利要求14、15或16所述的粘合带,其中,所述粘合剂层的23°C时的剪切储能模量为 1.2×10^5 Pa以下,
所述粘合剂层的在150°C加热1小时后的23°C时的拉伸储能模量或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光后的23°C时的拉伸储能模量为 1.0×10^6 Pa以上。

18. 根据权利要求14、15、16或17所述的粘合带,其对SUS的180°剥离力为0.3N/25mm以上,

所述粘合带的在150°C加热1小时后的对SUS的180°剥离力或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光后的对SUS的180°剥离力为0.3N/25mm以下。

19. 根据权利要求14、15、16、17或18所述的粘合带,其用于半导体晶片的临时固定。

20. 一种半导体晶片的处理方法,其具有如下工序:使用权利要求19所述的粘合带将半导体晶片临时固定于支撑体,在利用光或热使所述粘合剂层固化后将该粘合带剥离。

21. 一种半导体器件的制造方法,其具有如下工序:使用权利要求19所述的粘合带将半导体晶片临时固定于支撑体,在利用光或热使所述粘合剂层固化后将该粘合带剥离。

粘合剂组合物、粘合带、半导体晶片的处理方法和半导体器件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粘合剂组合物。另外,本发明涉及具有含有该粘合剂组合物的粘合剂层的粘合带。此外,本发明涉及使用该粘合带的半导体晶片的处理方法和半导体器件的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,在电子部件、车辆、住宅和建材中固定部件时,广泛使用具有含有粘合剂组合物的粘合剂层的粘合带(例如,专利文献1~3)。具体而言,例如为了将用于保护便携电子设备的表面的盖板粘接于触摸面板模块或显示面板模块、或者将触摸面板模块与显示面板模块粘接而使用粘合带。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2015-052050号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2015-021067号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2015-120876号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 以往,作为粘合力优异的粘合剂组合物,广泛使用含有(甲基)丙烯酸类共聚物的丙烯酸系粘合剂。作为构成(甲基)丙烯酸类共聚物的丙烯酸系单体,例如可以使用(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0010] 对于半导体等电子部件的临时固定中使用的粘合剂组合物、粘合带而言,由于在临时固定的凸块晶片等的表面存在凹凸面,所以要求对凹凸的优异的埋入性,另外,同时需要能够在抑制残胶(残渣)产生的同时从临时固定的电子部件剥离,从而还要求优异的剥离性能。

[0011] 但是,在使用含有(甲基)丙烯酸类共聚物的丙烯酸系粘合剂、其中该(甲基)丙烯酸类共聚物使用(甲基)丙烯酸丁酯作为原料的主成分的情况下,对凹凸的埋入性不充分,另一方面,在使用含有(甲基)丙烯酸类共聚物的丙烯酸系粘合剂、其中该(甲基)丙烯酸类共聚物使用(甲基)丙烯酸2-乙基己酯作为原料的主成分的情况下,虽然对凹凸的埋入性优异,但存在剥离时容易撕碎且在临时固定的电子部件中容易产生残胶的问题。

[0012] 本发明的目的在于提供一种能够兼顾对凹凸的优异的埋入性、和优异的剥离性能的粘合剂组合物。另外,本发明的目的在于提供具有含有该粘合剂组合物的粘合剂层的粘合带。此外,本发明的目的在于提供使用该粘合带的半导体晶片的处理方法和半导体器件的制造方法。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本公开1涉及一种粘合剂组合物,其含有(甲基)丙烯酸类共聚物,上述(甲基)丙烯酸类共聚物包含源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元,上述(甲基)丙烯酸类共聚物在侧链具有碳-碳双键。

[0015] 本公开2涉及本公开1的粘合剂组合物,其中,上述(甲基)丙烯酸类共聚物中的上述源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元的含有比例为15质量%以上。

[0016] 本公开3涉及本公开1或2的粘合剂组合物,其中,上述(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键当量为0.05meq/g以上。

[0017] 本公开4涉及本公开1、2或3的粘合剂组合物,其中,上述(甲基)丙烯酸类共聚物包含源自含极性官能团的单体的结构单元。

[0018] 本公开5涉及本公开4的粘合剂组合物,其中,上述(甲基)丙烯酸类共聚物中的上述源自含极性官能团的单体的结构单元的合计含有比例为0.01质量%以上且30质量%以下。

[0019] 本公开6涉及本公开4或5的粘合剂组合物,其中,上述(甲基)丙烯酸类共聚物的酸值为10mgKOH/g以下。

[0020] 本公开7涉及本公开4、5或6的粘合剂组合物,其中,上述(甲基)丙烯酸类共聚物的羟值为5mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下。

[0021] 本公开8涉及本公开1、2、3、4、5、6或7的粘合剂组合物,其中,上述(甲基)丙烯酸类共聚物的重均分子量为20万以上且200万以下。

[0022] 本公开9涉及本公开1、2、3、4、5、6、7或8的粘合剂组合物,其还含有光聚合引发剂。

[0023] 本公开10涉及本公开1、2、3、4、5、6、7、8或9的粘合剂组合物,其还含有无机填料。

[0024] 本公开11涉及本公开1、2、3、4、5、6、7、8、9或10的粘合剂组合物,其还含有多官能低聚物或多官能单体。

[0025] 本公开12涉及本公开1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11的粘合剂组合物,其还含有气体产生剂。

[0026] 本公开13涉及本公开1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12的粘合剂组合物,其还含有增粘剂。

[0027] 本公开14涉及一种粘合带,其具有含有本公开1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12或13的粘合剂组合物的粘合剂层。

[0028] 本公开15涉及本公开14的粘合带,其中,上述粘合剂层中的源自生物的碳的含有率为10%以上。

[0029] 本公开16涉及本公开14或15的粘合带,其中,上述粘合剂层的凝胶分率为10质量%以上且90质量%以下,所述粘合剂层的在150°C加热1小时后的凝胶分率或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光后的凝胶分率为90质量%以上。

[0030] 本公开17涉及本公开14、15或16的粘合带,其中,上述粘合剂层的23°C时的剪切储能模量为 1.2×10^5 Pa以下,上述粘合剂层的在150°C加热1小时后的23°C时的拉伸储能模量或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光后的23°C时的拉伸储能模量为 1.0×10^6 Pa以上。

[0031] 本公开18涉及本公开14、15、16或17的粘合带,其对SUS的180°剥离力为0.3N/25mm以上,所述粘合带的在150°C加热1小时后的对SUS的180°剥离力或者以使累积光量达到

1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光后的对SUS的180°剥离力为0.3N/25mm以下。

[0032] 本公开19涉及本公开14、15、16、17或18的粘合带,其用于半导体晶片的临时固定。

[0033] 本公开20涉及一种半导体晶片的处理方法,其具有如下工序:使用本公开19的粘合带将半导体晶片临时固定于支撑体,在利用光或热使上述粘合剂层固化后将该粘合带剥离。

[0034] 本公开21涉及一种半导体器件的制造方法,其具有如下工序:使用本公开19的粘合带将半导体晶片临时固定于支撑体,在利用光或热使上述粘合剂层固化后将该粘合带剥离。

[0035] 以下,对本发明进行详述。

[0036] 本发明人等发现,在含有(甲基)丙烯酸类共聚物的粘合剂组合物中,通过使用包含源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元的(甲基)丙烯酸类共聚物作为该(甲基)丙烯酸类共聚物,从而使粘合剂组合物对凹凸的埋入性和剥离性能提高。此外,本发明人等着眼于通过(甲基)丙烯酸类共聚物的固化而使粘合剂组合物的粘合力大幅降低、剥离性能提高,研究了:通过在包含源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元的(甲基)丙烯酸类共聚物的侧链导入碳-碳双键,从而使(甲基)丙烯酸类共聚物成为能够通过光的照射、加热等而固化的结构,进一步提高粘合剂组合物的剥离性能。

[0037] 其结果发现,能够得到能够兼顾对凹凸的优异的埋入性和优异的剥离性能的粘合剂组合物,从而完成了本发明。

[0038] 本发明的粘合剂组合物含有(甲基)丙烯酸类共聚物。

[0039] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物包含源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元。

[0040] (甲基)丙烯酸正庚酯能够降低聚合物的玻璃化转变温度(Tg)而提高柔软性。因此,通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物包含源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元,从而本发明的粘合剂组合物对凹凸的埋入性优异,并且能够抑制残胶的产生且容易地从凹凸面剥离,剥离性能优异。

[0041] 需要说明的是,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0042] 近年来,石油资源的枯竭、源自石油的制品的燃烧所导致的二氧化碳的排出被视为问题。因此,进行了通过使用源自生物的材料代替源自石油的材料来节约石油资源的尝试。

[0043] 因此,上述(甲基)丙烯酸正庚酯优选包含源自生物的碳。通过使上述(甲基)丙烯酸正庚酯包含源自生物的碳,从而后述的含有本发明的粘合剂组合物的粘合剂层中的源自生物的碳的含有率提高,能够进一步降低由具有该粘合剂层的粘合带导致的环境负荷。

[0044] 需要说明的是,在本说明书中,“包含源自生物的碳”是指通过ASTM D6866-22测定的化合物的生物基碳含有率为1%以上。

[0045] 在上述源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元中的(甲基)丙烯酸正庚酯包含源自生物的碳的情况下,该(甲基)丙烯酸正庚酯优选通过作为源自生物的材料正庚醇与(甲基)丙烯酸的酯化来合成。另外,还优选通过上述作为源自生物的材料正庚醇与(甲基)丙烯酸酯的酯交换反应来合成。

[0046] 上述作为源自生物的材料的正庚醇例如可以通过以从动植物等采集的材料(例如,源自蓖麻油的蓖麻油酸等)为原料,将其裂解而廉价且容易地获得。

[0047] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物中的上述源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元的含有比例的优选的下限为15质量%。通过使上述源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元的含有比例为15质量%以上,从而本发明的粘合剂组合物的柔软性提高,因此对凹凸的埋入性更优异,并且能够抑制残胶的产生且更容易地从凹凸面剥离。另外,通过使上述包含源自生物的碳的源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元的含有比例为15质量%以上,从而能够进一步提高后述的粘合带的粘合剂层中的源自生物的碳的含有率。上述源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元的含有比例的更优选的下限为35质量%,进一步优选的下限为50质量%。

[0048] 另外,上述源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元的含有比例的上限没有特别限定,上述(甲基)丙烯酸类共聚物优选包含后述的源自含极性官能团的单体的结构单元、后述的源自含官能团的不饱和化合物的结构单元等,因此优选的上限为98质量%。上述源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元的含有比例的更优选的上限为95质量%,进一步优选的上限为90质量%。

[0049] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物在侧链具有碳-碳双键。

[0050] 通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物在侧链具有碳-碳双键,从而通过基于加热、光的照射等的固化,能够使本发明的粘合剂组合物的粘合力大幅降低,在剥离本发明的粘合剂组合物时,能够容易地剥离,因此本发明的粘合剂组合物的剥离性能优异。

[0051] 需要说明的是,在本说明书中,“侧链”是指将上述(甲基)丙烯酸类共聚物中的最长的链作为主链时,从该主链延伸的支化结构部分。

[0052] 另外,在本说明书中,“碳-碳双键”不包括构成芳香环的碳-碳双键。

[0053] 作为在上述(甲基)丙烯酸类共聚物的侧链导入碳-碳双键的方法,例如可举出:使上述(甲基)丙烯酸正庚酯、后述的含极性官能团的单体、后述的其他单体共聚而得到的未导入碳-碳双键的(甲基)丙烯酸系聚合物与具有能够与该聚合物中的羧基、羟基等反应的官能团和碳-碳双键的化合物(以下,也称为“含官能团的不饱和化合物”)进行反应的方法等。

[0054] 作为上述含官能团的不饱和化合物,例如,根据上述未导入碳-碳双键的(甲基)丙烯酸系聚合物中的官能团,可举出与后述的含极性官能团的单体相同的化合物。例如,在上述未导入碳-碳双键的(甲基)丙烯酸系聚合物中的官能团为羧基的情况下,例如可以使用含环氧基的单体、含异氰酸酯基的单体等。在上述未导入碳-碳双键的(甲基)丙烯酸系聚合物中的官能团为羟基的情况下,例如可以使用含异氰酸酯基的单体等。在上述未导入碳-碳双键的(甲基)丙烯酸系聚合物中的官能团为环氧基的情况下,例如可以使用含羧基的单体、丙烯酰胺等含酰胺基的单体等。在上述未导入碳-碳双键的(甲基)丙烯酸系聚合物中的官能团为氨基的情况下,例如可以使用含环氧基的单体。

[0055] 另外,作为上述含官能团的不饱和化合物,具体而言,例如还可举出2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(MOI)、2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(AOI)、1,1-(双丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯(BEI)等。

[0056] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物中的上述源自含官能团的不饱和化合物的结构单元的含有比例的优选的下限为0.1质量%,优选的上限为25质量%。通过使上述源自含官能团的

不饱和化合物的结构单元的含有比例为0.1质量%以上,从而在将本发明的粘合剂组合物固化时能够充分地固化,因此本发明的粘合剂组合物的剥离性能更优异。通过使上述源自含官能团的不饱和化合物的结构单元的含有比例为25质量%以下,从而本发明的粘合剂组合物在固化后也能够保持适度的柔软性,能够抑制残胶的产生且更容易地从凹凸面剥离。上述源自含官能团的不饱和化合物的结构单元的含有比例的更优选的下限为0.5质量%,更优选的上限为20质量%。

[0057] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物优选进一步包含源自含极性官能团的单体的结构单元。通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物包含源自含极性官能团的单体的结构单元,从而本发明的粘合剂组合物的内聚力变得更大,能够抑制残胶的产生且更容易地从凹凸面剥离。另外,在本发明的粘合剂组合物含有后述的交联剂的情况下,在剥离时,利用光的照射、加热等使来自于源自含极性官能团的单体的结构单元的官能团与该交联剂进行反应,由此能够降低本发明的粘合剂组合物的粘合力,本发明的粘合剂组合物的剥离性能更优异。

[0058] 作为上述源自含极性官能团的单体的结构单元,例如可举出:源自含羧基的单体的结构单元、源自含羟基的单体的结构单元、源自含环氧基的单体的结构单元、源自含异氰酸酯基的单体的结构单元、源自含氨基的单体的结构单元等。其中,从进一步提高粘合剂组合物的内聚力的观点出发,上述(甲基)丙烯酸类共聚物优选包含选自源自含羧基的单体的结构单元和源自含羟基的单体的结构单元中的至少1种。

[0059] 作为上述含羧基的单体,例如可举出丙烯酸、甲基丙烯酸等。

[0060] 作为上述含羟基的单体,例如可举出丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基乙酯等。

[0061] 作为上述含环氧基的单体,例如可举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等。

[0062] 作为上述含异氰酸酯基的单体,例如可举出丙烯酸(异氰酸基乙)酯、甲基丙烯酸(异氰酸基乙)酯等。

[0063] 作为上述含氨基的单体,例如可举出丙烯酸氨基乙酯、甲基丙烯酸氨基乙酯等。

[0064] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物中的上述源自含极性官能团的单体的结构单元的合计含有比例的优选的下限为0.01质量%,优选的上限为30质量%。通过使上述源自含极性官能团的单体的结构单元的合计含有比例为0.01质量%以上,从而本发明的粘合剂组合物的内聚力变得更大,能够抑制残胶的产生且更容易地从凹凸面剥离。另外,在本发明的粘合剂组合物含有后述的交联剂的情况下,在剥离时,通过利用光的照射、加热等使来自于上述源自含极性官能团的单体的结构单元的官能团与该交联剂进行反应,从而能够降低本发明的粘合剂组合物的粘合力,本发明的粘合剂组合物的剥离性能更优异。通过使上述源自含极性官能团的单体的结构单元的合计含有比例为30质量%以下,从而本发明的粘合剂组合物不会变得过硬,对凹凸的埋入性更优异,并且具有充分的初始粘合力。上述源自含极性官能团的单体的结构单元的合计含有比例的更优选的下限为0.1质量%,更优选的上限为28质量%,进一步优选的下限为1质量%,进一步优选的上限为25质量%。

[0065] 需要说明的是,上述含极性官能团的单体可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0066] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物可以包含除了上述源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元、上述源自含极性官能团的单体的结构单元以外的、源自其他单体的结构单元。

[0067] 作为上述其他单体,例如可举出上述(甲基)丙烯酸正庚酯以外的(甲基)丙烯酸烷基酯等。

[0068] 作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、5,7,7-三甲基-2-(1,3,3-三甲基丁基)-1-辛醇与(甲基)丙烯酸的酯、直链状的主链上具有1个或2个甲基的总碳原子数18的醇与(甲基)丙烯酸的酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。

[0069] 需要说明的是,这些(甲基)丙烯酸烷基酯可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0070] 另外,作为上述其他单体,例如还可举出:(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等。此外,作为上述其他单体,例如也可以使用乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯、苯乙烯等通常的丙烯酸系聚合物中使用的各种单体。

[0071] 需要说明的是,这些其他单体可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0072] 作为制造上述(甲基)丙烯酸类共聚物的方法,例如可举出:使含有上述(甲基)丙烯酸正庚酯和上述含极性官能团的单体等的单体混合物在聚合引发剂的存在下进行自由基反应而共聚后,使所得到的上述未导入碳-碳双键的(甲基)丙烯酸系聚合物与含官能团的不饱和化合物进行反应的方法等。

[0073] 作为使上述单体混合物进行自由基反应的方法、即聚合方法,可以使用以往公知的方法,例如可举出溶液聚合(沸点聚合或恒温聚合)、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合等。

[0074] 作为用于制造上述(甲基)丙烯酸类共聚物的聚合引发剂,例如可举出有机过氧化物、偶氮化合物等。

[0075] 作为上述有机过氧化物,例如可举出:1,1-双(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化特戊酸叔己酯、过氧化特戊酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-双(2-乙基己酰基过氧化)己烷、过氧化-2-乙基己酸叔己酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化月桂酸叔丁酯等。

[0076] 作为上述偶氮化合物,例如可举出偶氮二异丁腈、偶氮二环己烷甲腈等。

[0077] 需要说明的是,这些聚合引发剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0078] 另外,在上述自由基反应的方式为活性自由基聚合的情况下,作为上述聚合引发剂,例如可举出有机碲聚合引发剂等。上述有机碲聚合引发剂只要是活性自由基聚合中通常使用的有机碲聚合引发剂就没有特别限定,例如可举出有机碲化合物、有机碲化物化合物等。需要说明的是,在活性自由基聚合中,除了上述有机碲聚合引发剂以外,出于促进聚合速度的目的,也可以使用上述偶氮化合物作为用于制造上述(甲基)丙烯酸类共聚物的聚合引发剂。

[0079] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键当量的优选的下限为0.05meq/g。通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键当量为0.05meq/g以上,从而本发明的粘合剂组合

物的剥离性能更优异。上述(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键当量的更优选的下限为0.06meq/g,进一步优选的下限为0.075meq/g。

[0080] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键当量的优选的上限为3.5meq/g。通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键当量为3.5meq/g以下,从而本发明的粘合剂组合物在固化后也能够保持适度的柔软性,能够抑制残胶的产生且更容易地从凹凸面剥离。上述(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键当量的更优选的上限为2.0meq/g。

[0081] 需要说明的是,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键当量”是指每1g(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键的毫当量(meq/g)。

[0082] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物的酸值的优选的上限为10mgKOH/g。通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物的酸值为10mgKOH/g以下,从而本发明的粘合剂组合物不会变得过硬,对凹凸的埋入性更优异,且具有充分的初始粘合力。上述(甲基)丙烯酸类共聚物的酸值的更优选的上限为9mgKOH/g,进一步优选的上限为8mgKOH/g。

[0083] 另外,上述(甲基)丙烯酸类共聚物的酸值的下限没有特别限定,可以为0mgKOH/g。

[0084] 需要说明的是,酸值是表示一定量的样品中的羧基的含量的指标。上述(甲基)丙烯酸类共聚物的羟值为中和上述(甲基)丙烯酸类共聚物1g中所含的酸所需的氢氧化钾的mg数,可以通过基于JIS K 0070:1992中规定的电位差滴定法进行测定而算出。

[0085] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物的羟值的优选的下限为5mgKOH/g,优选的上限为100mgKOH/g。通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物的羟值为5mgKOH/g以上,从而本发明的粘合剂组合物的内聚力变得更大,因此能够抑制残胶的产生且容易地从凹凸面剥离。另外,在本发明的粘合剂组合物含有后述的交联剂的情况下,在剥离时,通过利用光的照射、加热等使来自于上述源自含极性官能团的单体的结构单元的官能团与该交联剂进行反应,从而能够降低本发明的粘合剂组合物的粘合力,本发明的粘合剂组合物的剥离性能更优异。通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物的羟值为100mgKOH/g以下,从而本发明的粘合剂组合物不会变得过硬,对凹凸的埋入性更优异,且具有充分的初始粘合力。上述(甲基)丙烯酸类共聚物的羟值的更优选的下限为7mgKOH/g,更优选的上限为95mgKOH/g,进一步优选的下限为9mgKOH/g,进一步优选的上限为90mgKOH/g。

[0086] 需要说明的是,羟值是表示一定量的样品中的羟基(hydroxy group)的含量的指标。上述(甲基)丙烯酸类共聚物的羟值是将上述(甲基)丙烯酸类共聚物1g乙酰化后,通过中和滴定将与羟基键合的乙酸中和所需的氢氧化钾的mg数,可以通过基于JIS K 0070:1992中规定的电位差滴定法进行测定而算出。

[0087] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物的重均分子量(Mw)的优选的下限为20万,优选的上限为200万。通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物的重均分子量(Mw)为20万以上,从而本发明的粘合剂组合物具有充分的初始粘合力。通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物的重均分子量(Mw)为200万以下,从而本发明的粘合剂组合物不会变得过硬,对凹凸的埋入性更优异,并且具有充分的初始粘合力。上述(甲基)丙烯酸类共聚物的重均分子量(Mw)的更优选的下限为25万,更优选的上限为180万,进一步优选的下限为30万,进一步优选的上限为150万。

[0088] 需要说明的是,上述(甲基)丙烯酸类共聚物的重均分子量例如可以通过GPC(Gel Permeation Chromatography:凝胶渗透色谱)法通过标准聚苯乙烯换算而求出。更具体而言,例如,可以使用Waters公司制“2690 Separations Module”作为测定设备,使用昭和电

工公司制“GPC KF-806L”作为柱,使用乙酸乙酯作为溶剂,在样品流量1mL/min、柱温40°C的条件下进行测定。

[0089] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度(Tg)没有特别限定,优选的上限为-20°C。通过使上述(甲基)丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度(Tg)为-20°C以下,从而含有本发明的粘合剂组合物的粘合剂层对凹凸的追随性提高,因此特别是对粗糙面的粘合力变得更高。上述(甲基)丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度(Tg)的更优选的上限为-30°C,进一步优选的上限为-40°C,进一步更优选的上限为-50°C。上述丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度(Tg)的下限没有特别限定,通常为-90°C以上,从防止对凹凸面的残胶的观点出发,优选的下限为-80°C。

[0090] 上述(甲基)丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度(Tg)例如可以通过差示扫描量热测定而求出。

[0091] 本发明的粘合剂组合物优选进一步含有聚合引发剂。

[0092] 通过使本发明的粘合剂组合物含有聚合引发剂,从而使上述(甲基)丙烯酸类共聚物的侧链所具有的碳-碳双键与该聚合引发剂进行反应,由此本发明的粘合剂组合物固化,粘合力降低,由此剥离性能更优异。

[0093] 上述聚合引发剂可以为光聚合引发剂,也可以为热聚合引发剂。其中,从抑制本发明的粘合剂组合物在高温下的粘接亢进和抑制产生释气的观点出发,本发明的粘合剂组合物优选含有光聚合引发剂。

[0094] 作为上述光聚合引发剂,例如可举出通过照射250~800nm的波长的光而被活化的光聚合引发剂,作为这样的光聚合引发剂,例如可举出:甲氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮等苯乙酮衍生物化合物、苯偶姻丙醚、苯偶姻异丁醚等苯偶姻醚系化合物、苯偶酰二甲基缩酮、苯乙酮二乙基缩酮等缩酮衍生物化合物、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦等氧化膦衍生物化合物、双(η^5 -环戊二烯基)二茂钛衍生物化合物、二苯甲酮、米蚩酮、氯噻吨酮、十二烷基噻吨酮、二甲基噻吨酮、二乙基噻吨酮、 α -羟基环己基苯基酮、2-羟基甲基苯基丙烷、2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉基苯基丁酮等光自由基聚合引发剂。

[0095] 需要说明的是,这些光聚合引发剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0096] 作为上述热聚合引发剂,可举出通过热而分解、产生会引发聚合固化的活性自由基的热聚合引发剂,例如可举出:过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯(原文:t-ブチルパーオキシベンゾエール)、叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、过氧化氢对孟烷、二叔丁基过氧化物、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯等。

[0097] 需要说明的是,这些热聚合引发剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0098] 相对于上述(甲基)丙烯酸类共聚物100质量份,上述聚合引发剂的含量的优选的下限为0.1质量份。通过使上述聚合引发剂的含量为0.1质量份以上,从而在将本发明的粘合剂组合物固化时能够充分地固化,因此本发明的粘合剂组合物的剥离性能更优异。上述聚合引发剂的含量的更优选的下限为0.5质量份,进一步优选的下限为1质量份。

[0099] 另外,上述聚合引发剂的含量的上限没有特别限定,从因上述聚合引发剂析出而产生的外观不良的观点出发,相对于上述(甲基)丙烯酸类共聚物100质量份,上述聚合引发剂的含量的优选的上限为20质量份。更优选的上限为15质量份,进一步优选的上限为10质

量份。

[0100] 本发明的粘合剂组合物优选进一步含有无机填料。

[0101] 通过使本发明的粘合剂组合物含有无机填料,从而本发明的粘合剂组合物的内聚力变得更大。因此,即使在上述(甲基)丙烯酸类共聚物中混合极性不同的添加剂也不会分离,能够使本发明的粘接剂组合物更均匀。另外,由于本发明的粘合剂组合物的拉伸强度显著改善,所以即使经过药液处理、高温处理后,粘合剂组合物也不会因剥离时的应力而断裂,能够抑制残胶的产生,并且更容易地剥离。此外,能够抑制残胶的产生且更容易地从凹凸面剥离,剥离性能更优异。

[0102] 作为上述无机填料,例如可举出:气相二氧化硅、熔融二氧化硅、胶体二氧化硅等二氧化硅纳米填料、氧化铝纳米填料、氧化锆填料、碳纳米填料、玻璃填料、二氧化钛填料、氧化锌填料等。其中,从容易调整表面的羟基的量、同时容易控制水分量、且得到一次粒径充分小的物质、更容易将后述的无机填料的平均粒径调整至适当的范围的方面出发,优选气相二氧化硅的微粒、熔融二氧化硅的微粒,更优选气相二氧化硅的微粒。

[0103] 上述无机填料的平均粒径的大小的优选的下限为 $0.05\mu\text{m}$,优选的上限为 $3\mu\text{m}$ 。通过使上述无机填料的平均粒径的大小在上述范围内,从而上述无机填料在本发明的粘合剂组合物中微分散,由此能够使粘接剂组合物更均匀。

[0104] 需要说明的是,上述平均粒径例如通过如下方式求出:利用电子显微镜或光学显微镜观察任意的50个无机填充剂并算出各无机填料的粒径的平均值、或进行激光衍射式粒度分布测定而求出。

[0105] 相对于上述(甲基)丙烯酸类共聚物100质量份,上述无机填料的含量的优选的下限为1质量份,优选的上限为40质量份。通过使上述无机填料的含量为上述范围内,从而本发明的粘合剂组合物的内聚力变得更大,能够抑制残胶的产生且更容易地从凹凸面剥离。

[0106] 本发明的粘合剂组合物优选进一步含有多官能低聚物或多官能单体。通过使本发明的粘合剂组合物含有上述多官能低聚物或多官能单体,从而高效地发生由光照射、热负荷引起的上述粘合剂组合物的三维网状化,本发明的粘合剂组合物的剥离性更优异。

[0107] 需要说明的是,在本说明书中,“多官能低聚物或多官能单体”是指在分子内具有2个以上的具有碳-碳不饱和键的官能团且重均分子量为5万以下的化合物。另外,在本说明书中,多官能低聚物或多官能单体所具有的“具有碳-碳不饱和键的官能团”的该碳-碳不饱和键不包括构成芳香环的碳-碳双键。

[0108] 此外,上述多官能低聚物或多官能单体的重均分子量可以与上述的上述丙烯酸类共聚物的重均分子量同样地使用GPC测定法来确定。

[0109] 作为上述具有碳-碳不饱和键的官能团,例如可举出乙烯基、(甲基)丙烯酰基、烯丙基、马来酰亚胺基等。其中,从基于光、热的反应速度快的观点出发,优选乙烯基。

[0110] 作为上述多官能低聚物或多官能单体,例如可举出:具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的(甲基)丙烯酸酯、将该具备具有碳-碳不饱和键的官能团的(甲基)丙烯酸酯共聚而成的(甲基)丙烯酸类共聚物(其中,不包括具有源自(甲基)丙烯酸正庚酯的结构单元且侧链包含碳-碳双键的物质)、以及具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的有机硅化合物,具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的氟化合物等。

[0111] 通过使本发明的粘合剂组合物含有具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的(甲

基)丙烯酸酯、将具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的(甲基)丙烯酸酯共聚而成的(甲基)丙烯酸类共聚物,从而本发明的粘合剂组合物的光固化性、热固化性进一步提高,本发明的粘合剂组合物的剥离性能更优异。

[0112] 关于具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的(甲基)丙烯酸酯、将具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的(甲基)丙烯酸酯共聚而成的(甲基)丙烯酸类共聚物,从基于加热或光照射的粘合剂层的三维网状化变得更高效率的观点出发,上述具有碳-碳不饱和键的官能团的数量优选的下限为2,优选的上限为20。

[0113] 作为具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的(甲基)丙烯酸酯、将具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的(甲基)丙烯酸酯共聚而成的(甲基)丙烯酸类共聚物,例如可举出:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、EBECRYL524、EBECRYL436(均为DAICEL-ALLNEX公司制)等低聚酯丙烯酸酯、UN-5500、UN-5590(均为根上工业公司制)、UA-160TM、UA-122P(均为新中村化学公司制)等氨基甲酸酯丙烯酸酯、将这些(甲基)丙烯酸酯共聚而成的(甲基)丙烯酸类共聚物等。

[0114] 需要说明的是,这些具有碳-碳不饱和键的(甲基)丙烯酸酯、将具有碳-碳不饱和键的(甲基)丙烯酸酯共聚而成的(甲基)丙烯酸类共聚物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0115] 通过使本发明的粘合剂组合物含有具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的有机硅化合物、具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的氟化合物,从而有机硅化合物或氟化合物在被粘物界面渗出,因此能够抑制残胶的产生且更容易地剥离。需要说明的是,本发明的粘合剂组合物可以含有具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的有机硅化合物和具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的氟化合物这两者。

[0116] 上述具有碳-碳不饱和键的有机硅化合物或上述具有碳-碳不饱和键的氟化合物优选还具有能够与上述(甲基)丙烯酸类共聚物交联的官能团。通过使具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的有机硅化合物或具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的氟化合物具有能够与上述(甲基)丙烯酸类共聚物交联的官能团,从而通过使用交联剂或光照射而与上述(甲基)丙烯酸类共聚物更高效地反应。由此,更容易进入上述(甲基)丙烯酸类共聚物内,进一步抑制了因有机硅化合物或氟化合物附着于被粘物而导致的污染。

[0117] 作为能够与上述(甲基)丙烯酸类共聚物交联的官能团,根据上述(甲基)丙烯酸类共聚物中所含的官能团而适当选择,例如可举出羧基、羟基、酰胺基、异氰酸酯基、环氧基等。

[0118] 具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的有机硅化合物中或具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的氟化合物中,上述具有碳-碳不饱和键的官能团和能够与上述(甲基)丙烯酸类共聚物交联的官能团的合计数的优选的下限为2,优选的上限为12。通过使上述具有碳-碳不饱和键的官能团和能够与上述(甲基)丙烯酸类共聚物交联的官能团的合计数为2以上,从而进一步抑制了因有机硅化合物或氟化合物附着于被粘物而导致的污染。通过使上述具有碳-碳不饱和键的官能团和能够与上述(甲基)丙烯酸类共聚物交联的官能团的合

计数为12以下,基于光照射、加热的本发明的粘合剂组合物的三维网状化将更高效地进行。上述具有碳-碳不饱和键的官能团和能够与上述(甲基)丙烯酸类共聚物交联的官能团的合计数的更优选的上限为4,上述具有碳-碳不饱和键的官能团和能够与上述(甲基)丙烯酸类共聚物交联的官能团的合计数最优选为2。

[0119] 作为具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的有机硅化合物,例如可举出有机硅(甲基)丙烯酸酯、有机硅二(甲基)丙烯酸酯、将它们共聚而成的(甲基)丙烯酸类共聚物(其中,不包括结构单元中具有(甲基)丙烯酸正庚酯且侧链包含碳-碳双键的物质)等。

[0120] 作为具备上述具有碳-碳不饱和键的官能团的有机硅化合物中的市售品,例如可举出:X-22-164、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C、X-22-164E、X-22-174DX、X-22-2426、X-22-2475(均为信越化学工业公司制)、MAC-SQ TM-100、MACSQSI-20、MAC-SQ HDM(均为东亚合成公司制)等具有甲基丙烯酰基的有机硅化合物、EBECRYL350、EBECRYL1360(均为DAICEL-ALLNEX公司制)、AC-SQ TA-100、AC-SQ SI-20(均为东亚合成公司制)等具有丙烯酰基的有机硅化合物等。

[0121] 作为上述具有碳-碳不饱和键的氟化合物,例如可举出:具有源自氟代(甲基)丙烯酸酯的结构单元的(甲基)丙烯酸类共聚物(其中,不包括结构单元中具有(甲基)丙烯酸正庚酯且侧链包含碳-碳双键的物质)等。

[0122] 作为上述氟代(甲基)丙烯酸酯,例如可举出2-氟丙烯酸甲酯、2-(全氟丁基)丙烯酸乙酯等。

[0123] 相对于上述(甲基)丙烯酸类共聚物100质量份,上述多官能低聚物或多官能单体的含量的优选的下限为1质量份,优选的上限为50质量份。通过使上述多官能低聚物或多官能单体的含量为上述范围内,从而本发明的粘合剂组合物的剥离性能更优异。上述多官能低聚物或多官能单体的含量的更优选的下限为2质量份,更优选的上限为40质量份。

[0124] 本发明的粘合剂组合优选进一步含有气体产生剂。通过使本发明的粘合剂组合物含有上述气体产生剂,从而能够通过光照射、加热而在粘接面上产生气体,因此本发明的粘合剂组合物的剥离性能更优异。

[0125] 上述气体产生剂没有特别限定,优选通过光(例如紫外线、激光等)、热、电磁波或电子束等而产生气体的气体产生剂。其中,从抑制本发明的粘合剂组合物在高温下的粘接亢进和抑制产生释气的观点出发,优选通过光而产生气体的气体产生剂。上述气体产生剂没有特别限定,例如适合使用偶氮化合物、叠氮化合物、羧酸化合物、四唑化合物等。

[0126] 作为上述偶氮化合物,例如可举出:2,2'-偶氮双-(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[2-(1-羟基丁基)]丙酰胺}、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸盐二水合物(日文原文:2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾイリン-2-イル)プロパン]ジサルフェイトジハイドロレート)、2,2'-偶氮双[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二氢氯化物、2,2'-偶氮双{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)氢氯化物、2,2'-偶氮双(2-氨基丙烷)

二氯化物、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基酰基)-2-甲基-丙脒]、2,2'-偶氮双{2-[N-(2-羧基乙基)脒]丙烷}、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酰胺脞)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、4,4'-偶氮双(4-氰基碳酸)(日文原文:4,4'-アゾビス(4-シアンカルボニックアシッド))、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)等。

[0127] 作为上述叠氮化合物,例如可举出:3-叠氮基甲基-3-甲基氧杂环丁烷、对苯二甲酰叠氮(日文原文:テレフタルアジド)、对叔丁基苯甲酰叠氮(日文原文:p-tert-ブチルベンズアジド)、通过将3-叠氮基甲基-3-甲基氧杂环丁烷开环聚合而得到的缩水甘油基叠氮聚合物等具有叠氮基的聚合物等。

[0128] 作为上述羧酸化合物,例如可举出:苯乙酸、二苯基乙酸、三苯基乙酸或其盐等。

[0129] 作为上述四唑化合物,例如可举出:1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、5,5-偶氮双-1H-四唑或其盐等。

[0130] 相对于上述(甲基)丙烯酸类共聚物100质量份,上述气体产生剂的含量的优选的下限为5质量份,优选的上限为50质量份。通过使上述气体产生剂的含量为5质量份以上,从而能够从上述气体产生剂产生能够进行本发明的粘合剂组合物的充分剥离的气体。通过使上述气体产生剂的含量为50质量份以下,上述气体产生剂与本发明的粘合剂组合物中的其他成分的相容性更优异,本发明的粘合剂组合物具有充分的初始粘合力。上述气体产生剂的含量的更优选的下限为10质量份,更优选的上限为30质量份。

[0131] 本发明的粘合剂组合物优选进一步含有增粘剂。通过使本发明的粘合剂组合物含有增粘剂,从而具有充分的初始粘合力。

[0132] 作为上述增粘剂,例如可举出:松香系树脂、松香酯系树脂、氢化松香系树脂、氢化松香酯系树脂、萜烯系树脂、萜烯酚系树脂、香豆酮-萜系树脂、脂环族饱和烃系树脂、C5系石油树脂、C9系石油树脂、C5-C9共聚系石油树脂等。

[0133] 需要说明的是,这些增粘剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0134] 相对于上述(甲基)丙烯酸类共聚物100质量份,上述增粘剂的含量的优选的下限为5质量份,优选的上限为60质量份。通过使上述增粘剂的含量为5质量份以上,从而本发明的粘合剂组合物具有充分的初始粘合力。通过使上述增粘剂的含量为60质量份以下,从而本发明的粘合剂组合物的粘合力不会变得过高,剥离性能更优异。

[0135] 在上述(甲基)丙烯酸类共聚物包含上述源自含极性官能团的单体的结构单元的情况下,本发明的粘合剂组合物优选含有交联剂。通过使本发明的粘合剂组合物含有交联剂,从而来自于上述源自含极性官能团的单体的结构单元的极性官能团与交联剂进行反应,由此粘合力大幅降低。其结果是,本发明的粘合剂组合物的剥离性能更优异。

[0136] 作为上述交联剂,例如可举出异氰酸酯系交联剂、氮丙啶系交联剂、环氧系交联剂、金属螯合物型交联剂等。其中,从反应速度快、本发明的粘合剂组合物的内聚力进一步提高的方面出发,优选异氰酸酯系交联剂。

[0137] 相对于上述(甲基)丙烯酸类共聚物100质量份,上述交联剂的含量的优选的下限为0.05质量份,优选的上限为10质量份。通过使上述交联剂的含量为上述范围内,从而在后述的粘合带中,含有本发明的粘合剂组合物的粘合剂层的凝胶分率被适度调节,成为具有充分的初始粘合力的粘合带。

[0138] 本发明的粘合剂组合物可以进一步含有增塑剂、表面活性剂、蜡等公知的添加剂。

这些添加剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0139] 作为制造本发明的粘合剂组合物的方法,例如可举出:将上述(甲基)丙烯酸类共聚物和根据需要的上述聚合引发剂、上述无机填料、上述多官能低聚物或多官能单体、上述气体产生剂、上述交联剂、上述公知的添加剂等混合的方法。

[0140] 具有含有本发明的粘合剂组合物的粘合剂层的粘合带也是本发明之一。

[0141] 本发明的粘合带能够兼顾对凹凸的优异的埋入性和优异的剥离性能。

[0142] 上述粘合剂层的厚度没有特别限定,优选的下限为5 μm ,优选的上限为300 μm 。通过使上述粘合剂层的厚度为上述范围内,从而上述粘合剂层的柔软性更优异,本发明的粘合带能够兼顾对凹凸的更优异的埋入性和更优异的剥离性能。上述粘合剂层的厚度的更优选的下限为20 μm ,更优选的上限为200 μm ,进一步优选的下限为35 μm ,进一步优选的上限为150 μm 。

[0143] 上述粘合剂层中的源自生物的碳的含有率的优选的下限为10%。通过使上述粘合剂层中的源自生物的碳的含有率为10%以上,本发明的粘合带在节约石油资源的观点、削减二氧化碳的排出量的观点上优异,能够进一步降低环境负荷。上述粘合剂层中的源自生物的碳的含有率的更优选的下限为25%,进一步优选的下限为40%。

[0144] 另外,上述粘合剂层中的源自生物的碳的含有率的上限没有特别限定,可以为100%。

[0145] 需要说明的是,源自生物的碳中包含一定比例的放射性同位素(C-14),与此相对,源自石油的碳中几乎不包含C-14。因此,上述源自生物的碳的含有率可以通过测定粘合剂层中所含的C-14的浓度来算出。具体而言,可以依据作为在许多生物塑料行业中利用的标准的ASTM D6866-22进行测定。

[0146] 上述粘合剂层的凝胶分率的优选的下限为10质量%,优选的上限为90质量%。通过使上述粘合剂层的凝胶分率为10质量%以上,从而本发明的粘合带对凹凸的埋入性进一步提高。通过使上述粘合剂层的凝胶分率为90质量%以下,从而本发明的粘合剂组合物具有充分的初始粘合力。上述粘合剂层的凝胶分率的更优选的下限为20质量%,更优选的上限为80质量%,进一步优选的下限为30质量%,进一步优选的上限为70质量%。

[0147] 需要说明的是,粘合剂层的凝胶分率可以通过以下的方法进行测定。

[0148] 从所得到的粘合带中仅取出粘合剂层 W_0 (g),浸渍在乙酸乙酯50mL中,用振荡机在温度23度、200rpm的条件下振荡24小时。振荡后,使用金属网(网眼#200目, W_1 (g)),将乙酸乙酯和吸收乙酸乙酯而溶胀的粘合剂层分离,将分离后的粘合剂层在110 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥1小时。测定干燥后的包含金属网的粘合剂层的质量 W_2 (g),使用下述式测定粘合剂层的凝胶分率(质量%)。

[0149] 凝胶分率(质量%) = $100 \times (W_2 - W_1) / W_0$

[0150] (W_0 :粘合剂层的初始质量, W_1 :金属网的初始质量, W_2 :干燥后的包含金属网的粘合剂层的质量)

[0151] 上述粘合剂层的在150 $^{\circ}\text{C}$ 加热1小时后的凝胶分率或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光后的凝胶分率(以下,有时也表示为“粘合剂层固化后的凝胶分率”)的优选的下限为90质量%。通过使上述固化后的粘合剂层的凝胶分率为90质量%以上,从而本发明的粘合带的剥离性能更优异。上述粘

合剂层固化后的凝胶分率的更优选的下限为92质量%,进一步优选的下限为95质量%。

[0152] 需要说明的是,上述粘合剂层固化后的凝胶分率可以通过如下方式测定:通过在150°C加热1小时、或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光而使上述粘合剂层固化后,通过与上述粘合剂层的凝胶分率相同的方法进行测定。

[0153] 上述粘合剂层的23°C时的剪切储能模量的优选的上限为1.2×10⁵Pa。通过使上述粘合剂层的23°C时的剪切储能模量为1.2×10⁵Pa以下,从而上述粘合剂层不会变得过硬,本发明的粘合带对凹凸的埋入性更优异。上述粘合剂层的23°C时的剪切储能模量的更优选的上限为1.1×10⁵Pa,进一步优选的上限为1.0×10⁵Pa。

[0154] 上述粘合剂层的23°C时的剪切储能模量的下限没有特别限定,从本发明的粘合带具有充分的初始粘合力的观点出发,优选的下限为0.1×10⁵Pa,更优选的下限为0.3×10⁵Pa。

[0155] 需要说明的是,上述粘合剂层的23°C时的剪切储能模量例如可以通过如下方式测定:使用粘弹谱仪(IT计测控制公司制,“DVA-200”)等,在剪切方向、频率10Hz、升温速度10°C/min、温度范围-50°C~300°C的条件下进行动态粘弹性测定等来测定。

[0156] 另外,在上述粘合剂层的厚度小于200μm的情况下,通过重叠上述粘合剂层,从而以厚度成为200μm以上的方式形成测定用的粘合剂层。对于所得到的测定用的粘合剂层,如上所述进行剪切储能模量的测定。

[0157] 上述粘合剂层的在150°C加热1小时后的23°C时的拉伸储能模量或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光后的23°C时的拉伸储能模量(以下,有时也表示为“粘合剂层固化后的23°C时的拉伸储能模量”)的优选的下限为1.0×10⁶Pa。通过使上述粘合剂层固化后的粘合剂层的23°C时的拉伸储能模量为1.0×10⁶Pa以上,从而本发明的粘合带的剥离性能更优异。上述粘合剂层固化后的23°C时的拉伸储能模量的更优选的下限为5.0×10⁶Pa,进一步优选的下限为1.0×10⁷Pa。

[0158] 另外,上述粘合剂层固化后的23°C时的拉伸储能模量的优选的上限没有特别限定,上限为4.0×10⁷Pa左右。

[0159] 需要说明的是,上述粘合剂层固化后的23°C时的拉伸储能模量可以通过如下方式测定:在150°C加热1小时、或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光,由此使上述粘合剂层固化,然后,使用粘弹谱仪(IT计测控制公司制,“DVA-200”)等,在拉伸方向、频率10Hz、升温速度10°C/min、温度范围-5°C~300°C的条件下进行动态粘弹性测定等,由此进行测定。

[0160] 需要说明的是,在上述粘合剂层的厚度小于400μm的情况下,通过重叠上述粘合剂层,以使厚度成为400μm以上的方式形成测定用的粘合剂层。对于所得到的测定用的粘合剂层,如上所述进行拉伸储能模量的测定。

[0161] 需要说明的是,在本发明的粘合带具有基材的情况下,对于上述粘合剂层的23°C时的剪切储能模量、和上述粘合剂层固化后的23°C时的拉伸储能模量的测定用的粘合剂层而言,使用从粘合带除去基材并仅分离了粘合剂层而得到的粘合剂层来制作测定用的粘合剂层,进行测定。作为除去基材的方法,为了避免粘合剂层的改性,只要避免使用溶剂的处

理、伴随化学反应的处理、高温下的处理等就没有特别限定。作为具体的方法,可以选择:将粘合剂层彼此贴合后,选择适当的温度和剥离速度,通过剥离将基材层与粘合剂层分离并除去基材的方法;或者对基材进行物理磨削的方法。另外,也可以使用另行制作的仅由粘合剂层构成的片材来制作测定用的粘合剂层。

[0162] 将上述粘合剂层的凝胶分率、和上述粘合剂层固化后的凝胶分率、以及上述粘合剂层的23°C时的剪切储能模量和上述粘合剂层固化后的23°C时的拉伸储能模量调整至上述范围的方法没有特别限定,例如可举出:对构成上述(甲基)丙烯酸类共聚物的单体的组成、上述(甲基)丙烯酸类共聚物的重均分子量(Mw)、碳-碳双键当量、羟值、酸值等进行调整的方法等。

[0163] 本发明的粘合带可以是不具有基材的无支撑带,也可以是具有基材的支撑带。

[0164] 在本发明的粘合带为具有基材的支撑带的情况下,可以是在基材的一面具有上述粘合剂层的单面粘合带,也可以是在基材的两面具有上述粘合剂层的双面粘合带。

[0165] 上述基材没有特别限定,优选为使光透射或通过的基材,例如可举出:由丙烯酸、烯烃、聚碳酸酯、氯乙烯、ABS、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、尼龙、氨基甲酸酯、聚酰胺、聚醚、聚酮、聚醚醚酮等透明树脂形成的片材、具有网眼状结构的片材、开有孔的片材等。

[0166] 从提高粘合带整体的源自生物的碳的含有率的观点出发,上述基材优选使用源自生物的基材。

[0167] 作为上述源自生物的基材,例如可举出:包含源自植物的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)、聚乳酸(PLA)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚琥珀酸丁二醇酯(PBS)等聚酯(PES)的膜和无纺布等。另外,还可举出:包含源自植物的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氨酯(PU)、三乙酰纤维素(TAC)、纤维素、聚酰胺(PA)等的膜和无纺布等。

[0168] 另外,从通过减少新的石油资源的使用量、抑制二氧化碳的排出量来实现环境负荷降低的观点出发,可以使用利用了再生资源的基材。作为资源的再生方法,例如可举出如下方法:回收包装容器、家电、汽车、建筑材料、食品等废弃物、在制造工序中产生的废弃物,将取出的材料通过清洗、去污、或者基于加热、发酵的分解而再次作为原料使用。作为使用了再生资源的基材,例如可举出:使用将回收的塑料再树脂化而得到的物质作为原料的、由PET、PBT、PE、PP、PA等形成的膜和无纺布等。另外,可以使回收的废弃物燃烧,从而作为与基材、其原料的制造相关的热能来利用,还可以将回收的上述废弃物中所含的油脂混合到石油中,在进行分馏、纯化并将所得物用于原料。

[0169] 上述基材的厚度没有特别限定,优选的下限为12 μm ,优选的上限为200 μm 。通过使上述基材的厚度为上述范围内,从而能够制成:发挥能够沿着被粘物的形状而密合并贴合的高柔软性的同时、具有适度的硬挺度的、处理性优异的粘合带。上述基材的厚度的更优选的下限为25 μm ,更优选的上限为125 μm 。

[0170] 本发明的粘合带的制造方法没有特别限定,可以通过以往公知的制造方法来制造。例如,在双面粘合带的情况下,可举出以下的方法等。

[0171] 首先,在(甲基)丙烯酸类共聚物和根据需要的交联剂等中加入溶剂,制备粘合剂A的溶液,将该粘合剂A的溶液涂布于基材的表面,将溶液中的溶剂完全干燥除去,形成粘合

剂层A。接下来,将脱模膜以其脱模处理面与粘合剂层A相向的状态重叠在所形成的粘合剂层A之上。

[0172] 接下来,在与上述脱模膜不同的脱模膜的脱模处理面涂布以与上述同样的要领制备的粘合剂B的溶液,将溶液中的溶剂完全干燥除去,由此制作在脱模膜的表面形成有粘合剂层B的层叠膜。将所得到的层叠膜以粘合剂层B与基材的背面向向的状态重叠于形成有粘合剂层A的基材的背面,制作层叠体。然后,通过利用橡胶辊等对上述层叠体进行加压,能够得到在基材的两面具有粘合剂层、且该粘合剂层的表面被脱模膜覆盖的双面粘合带。

[0173] 另外,也可以以同样的要领制作2组层叠膜,将这些层叠膜以使层叠膜的粘合剂层与基材相向的状态分别重叠于基材的两面,制作层叠体,利用橡胶辊等对该层叠体进行加压,由此得到在基材的两面具有粘合剂层、且该粘合剂层的表面被脱模膜覆盖的双面粘合带。

[0174] 本发明的粘合带对SUS的180°剥离力的优选的下限为0.3N/25mm。通过使本发明的粘合带对SUS的180°剥离力为0.3N/25mm以上,从而本发明的粘合带具有充分的初始粘合力。本发明的粘合带对SUS的180°剥离力的更优选的下限为0.5N/25mm,进一步优选的下限为1.0N/25mm。

[0175] 另外,本发明的粘合带对SUS的180°剥离力的上限没有特别限定,从粘合带的处理性的观点出发,20N/25mm左右为优选的上限。

[0176] 需要说明的是,本发明的粘合带对SUS的180°剥离力例如可以通过依据JIS Z0237在23°C、剥离速度300mm/min、剥离角度180°的条件下进行拉伸试验的方法等来测定。

[0177] 粘合带的在150°C加热1小时后的对SUS的180°剥离力或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光后的对SUS的180°剥离力(以下,有时也表示为“粘合带固化后对SUS的180°剥离力”)的优选的上限为0.3N/25mm。通过使上述粘合带固化后对SUS的180°剥离力为0.3N/25mm以下,从而上述粘合带的剥离性能更优异。上述粘合带固化后对SUS的180°剥离力的更优选的上限为0.25N/25mm,进一步优选的上限为0.20N/25mm。

[0178] 需要说明的是,上述粘合带固化后对SUS的180°剥离力可以通过如下方式测定:在上述的本发明的粘合带对SUS的180°剥离力的测定中,在进行拉伸试验前,在150°C加热1小时、或者以使累积光量达到1000mJ/cm²以上的方式照射280nm以上且405nm以下的范围内的任意波长的光,由此将本发明的粘合带固化后,进行拉伸试验,由此测定。

[0179] 将本发明的粘合带对SUS的180°剥离力和上述粘合带固化后的对SUS的180°剥离力调整为上述范围的方法没有特别限定,例如可举出:调整构成上述(甲基)丙烯酸类共聚物的单体的组成、上述(甲基)丙烯酸类共聚物的重均分子量(Mw)、碳-碳双键当量、羟值、酸值等的方法等。

[0180] 本发明的粘合带由于对凹凸的埋入性和剥离性能优异,所以优选用于具有凹凸面的物体的临时固定。其中,在电子部件的制造中,更优选用于半导体晶片的临时固定,更优选用于具有凹凸面的凸块晶片的临时固定。

[0181] 具有如下工序的半导体晶片的处理方法也是本发明之一,所述工序是:使用本发明的粘合带将半导体晶片临时固定于支撑体,在利用光或热使上述粘合剂层固化后将该粘合带剥离。

[0182] 通过在本发明的半导体晶片的处理方法中使用本发明的粘合带,从而即使在具有凹凸面的半导体晶片的情况下也能够进一步提高所制造的电子部件的加工品质。

[0183] 作为上述支撑体,例如可举出玻璃、石英、蓝宝石、铜板、有机基板、FR4基板、硅基板等。其中,优选紫外线透射性优异的支撑体,优选玻璃、石英、蓝宝石。由于上述支撑体的紫外线透射性优异,所以在本发明的半导体晶片的处理方法中,在将固化后的本发明的粘合带从半导体晶片剥离前,从上述支撑体侧对该粘合带照射激光或紫外线而将上述支撑体剥离,由此能够更容易地剥离本发明的粘合带。

[0184] 在本发明的处理方法中,作为利用光进行的上述粘合剂层的固化方法,例如可举出:以使累积光量达到 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上的方式照射 280nm 以上且 405nm 以下的波长的光的方法等。

[0185] 作为利用热的本发明的粘合带的固化方法,例如可举出:在 100°C 以上且 200°C 以下的温度下加热10分钟以上且2小时以下的方法等。

[0186] 本发明的半导体晶片的处理方法中使用的半导体晶片没有特别限定,针对通常的电子部件中使用的全部半导体晶片的处理,可以使用本发明的半导体晶片的处理方法。就本发明的半导体晶片的处理方法而言,即使在形成有电极、电路等的表面具有凹凸的半导体晶片的情况下,也能够抑制清洗工序、薄化工序、切割工序等中的粘合带的剥离,能够在粘合带的固化后抑制残胶的产生且容易地从半导体晶片表面剥离。

[0187] 具有如下工序的半导体器件的制造方法也是本发明之一,所述工序是:使用本发明的粘合带将半导体晶片临时固定于支撑体,在利用光或热使上述粘合剂层固化后将该粘合带剥离。

[0188] 根据本发明的半导体器件的制造方法,即使在具有凹凸面的半导体器件的情况下,所制造的半导体器件的加工品质也进一步提高,能够提高生产时的成品率,由此能够进一步提高半导体器件的制造效率。

[0189] 本发明的半导体器件的制造方法例如可以用于成膜工序、蚀刻工序、清洗工序、薄化工序、切断工序、凸块工序(日文原文:バンピング工程)、回流工序、退火工序、灰化工序等半导体器件的制造工序。

[0190] 发明效果

[0191] 根据本发明,能够提供能够兼顾对凹凸的优异的埋入性和优异的剥离性能的粘合剂组合物。另外,根据本发明,能够提供具有含有该粘合剂组合物的粘合剂层的粘合带。此外,根据本发明,能够提供使用该粘合带的半导体晶片的处理方法和半导体器件的制造方法。

具体实施方式

[0192] 以下,列举实施例更详细地说明本发明的方式,但本发明并不限定于这些实施例。

[0193] <包含源自生物的碳的丙烯酸正庚酯>

[0194] 将衍生自蓖麻油的蓖麻油酸裂解,得到了包含十一碳烯酸和庚醇的混合物。接下来,通过蒸馏与十一碳烯酸分离,由此得到了包含源自生物的碳的正庚醇。通过将包含源自生物的碳的正庚醇与丙烯酸(日本触媒公司制)酯化,从而制备包含源自生物的碳的丙烯酸

正庚酯。

[0195] (实施例1)

[0196] (1) (甲基)丙烯酸类共聚物的制备

[0197] 准备具备温度计、搅拌机、冷凝管的反应器,在该反应器内加入作为(甲基)丙烯酸烷基酯的通过上述方法制备的包含源自生物的碳的丙烯酸正庚酯78.2质量份、作为含官能团的单体的丙烯酸2-羟基乙酯19.8质量份和丙烯酸1.0质量份、以及乙酸乙酯80质量份后,将反应器加热而开始回流。接下来,在上述反应器内添加作为聚合引发剂的1,1-双(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷0.01质量份,在回流下引发聚合。接下来,在聚合开始起1小时后和2小时后,也各添加0.01质量份的1,1-双(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷,进一步地,在聚合开始起4小时后添加0.05质量份的过氧化特戊酸叔己酯,继续聚合反应。然后,在聚合开始起8小时后,向反应器内加入乙酸乙酯,一边稀释一边冷却,由此得到包含未导入碳-碳双键的(甲基)丙烯酸系聚合物的乙酸乙酯溶液。对于所得到的包含未导入碳-碳双键的(甲基)丙烯酸系聚合物的乙酸乙酯溶液,加入作为含官能团的不饱和化合物的甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯1.0质量份并使其反应,得到了(甲基)丙烯酸类共聚物A(羟值90mgKOH/g,酸值7.0mgKOH/g,碳-碳双键当量0.075meq/g)的溶液。

[0198] 需要说明的是,(甲基)丙烯酸类共聚物A的羟值和酸值依据JIS K 0070:1992中规定的电位差滴定法进行测定。

[0199] 对于所得到的(甲基)丙烯酸类共聚物A,使用Waters公司制“2690 Separations Module”作为测定设备,使用昭和电工公司制“GPC KF-806L”作为柱,使用乙酸乙酯作为溶剂,在样品流量1mL/min、柱温40°C的条件下测定了重均分子量,结果重均分子量为90万。

[0200] (2) 粘合剂组合物和粘合带的制造

[0201] 在所得到的(甲基)丙烯酸类共聚物A的溶液中,相对于(甲基)丙烯酸类共聚物100质量份加入异氰酸酯系交联剂(综研化学公司制,“Coronate L-45K”)0.2质量份、光聚合引发剂(IGM Resins公司制,“Omnirad 369E”)1.0质量份后,进行混合,由此得到了粘合剂组合物的乙酸乙酯溶液。

[0202] 在厚度50 μm 的实施了脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的脱模处理面上,以干燥后粘合剂层的厚度成为30 μm 的方式用刮刀涂敷所得到的粘合剂组合物的乙酸乙酯溶液后,在110°C干燥5分钟,形成了粘合剂层。然后,在厚度25 μm 的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜的基材上贴合所得到的粘合剂层,在40°C静置5天进行熟化,得到了在基材的单面具有粘合剂层的粘合带。

[0203] (3) 粘合剂层中的源自生物的碳的含有率

[0204] 对于所得到的粘合剂层,按照ASTM D6866-22测定源自生物的碳的含有率。将结果示于表2。

[0205] (4) 粘合剂层的凝胶分率的测定

[0206] 在厚度50 μm 的实施了脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的脱模处理面上,以干燥后粘合剂层的厚度成为30 μm 的方式用刮刀涂敷所得到的粘合剂组合物的乙酸乙酯溶液后,贴合于厚度50 μm 的实施了脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的脱模处理面,在40°C静置5天进行熟化,得到了凝胶分率测定用的粘合带。将所得到的凝胶分率测定用的粘合带切断成纵5cm、横5cm的形状,将其作为评价用样品。

[0207] 从所得到的评价用样品中仅取出粘合剂层 W_0 (g), 浸渍在乙酸乙酯50mL中, 用振荡机在温度23度、200rpm的条件下振荡24小时。振荡后, 使用金属网(网眼 # 200目, W_1 (g)), 将乙酸乙酯和吸收乙酸乙酯而溶胀的粘合剂层分离。使分离后的粘合剂层在110°C的条件下干燥1小时。测定干燥后的包含金属网的粘合剂层的质量 W_2 (g), 使用下述式测定粘合剂层的凝胶分率(质量%)。将结果示于表2。

[0208] 凝胶分率(质量%) = $100 \times (W_2 - W_1) / W_0$

[0209] (W_0 : 粘合剂层的初始质量, W_1 : 金属网的初始质量, W_2 : 干燥后的包含金属网的粘合剂层的质量)

[0210] (5) 粘合剂层固化后的凝胶分率的测定

[0211] 将与上述的“(4) 粘合剂层的凝胶分率的测定”同样地得到的凝胶分率测定用的粘合带切成纵5cm、横5cm的形状后, 使用超高压汞灯, 以使累积光量达到2500mJ/cm²的方式照射波长405nm的光, 将粘合剂层固化, 制作了评价用样品。

[0212] 对于所得到的评价用样品, 通过与上述的“(4) 粘合剂层的凝胶分率的测定”相同的方法测定凝胶分率(质量%), 得到了粘合剂层固化后的凝胶分率(质量%)。将结果示于表2。

[0213] (6) 粘合剂层的23°C时的剪切储能模量的测定

[0214] 在厚度50 μ m的实施了脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的脱模处理面上, 以干燥后粘合剂层的厚度成为50 μ m的方式用刮刀涂敷所得到的粘合剂组合物的乙酸乙酯溶液后, 贴合于厚度50 μ m的实施了脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜的脱模处理面, 在40°C静置5天进行熟化, 得到了剪切储能模量测定用的粘合带。对于所得到的剪切储能模量测定用的粘合带的粘合剂层, 以使厚度成为400 μ m以上的方式重叠, 制作了评价用样品。

[0215] 对于评价用样品, 使用粘弹谱仪(IT计测控制公司制, “DVA-200”), 在单纯升温模式的升温速度10°C/min、剪切方向、频率10Hz、温度范围-50°C至300的条件下测定动态粘弹谱。由此, 求出粘合剂层的23°C时的剪切储能模量(Pa)。将结果示于表2。

[0216] (7) 粘合剂层固化后的23°C时的拉伸储能模量的测定

[0217] 对于与上述的“(6) 粘合剂层的23°C时的剪切储能模量的测定”同样地得到的剪切储能模量测定用的粘合带的粘合剂层, 以使厚度成为400 μ m以上的方式重叠后, 使用超高压汞灯, 以使累积光量达到2500mJ/cm²的方式照射波长405nm的光, 将粘合剂层固化, 制作了评价用样品。

[0218] 对于所制作的评价用样品, 使用粘弹谱仪(IT计测控制公司制, “DVA-200”), 在单纯升温模式的升温速度10°C/min、拉伸方向、频率10Hz、温度范围-50°C至300的条件下测定动态粘弹谱。由此, 求出粘合剂层固化后的23°C时的拉伸储能模量(Pa)。将结果示于表2。

[0219] (8) 粘合带对SUS的180°剥离力的测定

[0220] 将上述的“(2) 粘合剂组合物和粘合带的制造”中得到的粘合带裁切成宽度25mm×长度100mm的平面长方形, 以300mm/min的速度使2kg的橡胶辊往复一次, 由此贴合于SUS板(用乙醇清洗后擦干的SUS304板)。然后, 在23°C、50%RH下熟化20分钟, 制作了试验样品。对于所得到的试验样品, 依据JIS Z0237, 在23°C、50%RH、拉伸速度300mm/min的条件下、在剥离角度180°的条件下进行拉伸试验, 测定了粘合带对SUS的180°剥离力(N/25mm)。将结果示

于表2。

[0221] (9) 粘合带固化后对SUS的180°剥离力的测定

[0222] 通过与上述的“(8) 粘合带对SUS的180°剥离力的测定”相同的方法,将上述的“(2) 粘合剂组合物和粘合带的制造”中得到的粘合带贴合于SUS板(用乙醇清洗后擦干的SUS304板)后,在23°C、50%RH下熟化20分钟。进一步地,使用超高压汞灯,以使累积光量达到2500mJ/cm²的方式对贴合于SUS板的粘合带照射波长405nm的光,使粘合带固化,制作试验样品。对于所得到的试验样品,依据JIS Z0237,在23°C、50%RH、拉伸速度300mm/min的条件下、在剥离角度180°的条件进行拉伸试验,测定了粘合带固化后对SUS的180°剥离力(N/25mm)。将结果示于表2。

[0223] <评价>

[0224] 对于上述的“(2) 粘合剂组合物和粘合带的制造”中得到的粘合带进行下述的评价。将结果示于表2。

[0225] (1) 凹凸埋入性

[0226] 将所得到的粘合带切断成直径20cm的圆形,在真空中贴附于直径20cm、厚度约750μm、高低差约10μm的硅晶片的具有高低差的面侧后,在23°C、50%RH的条件下静置1小时,由此制作了测定样品。需要说明的是,带高低差的硅晶片是通过使用切割装置(DISCO公司制,“DFD6360”)在晶片(Φ8英寸,厚度725μm)的表面形成约10μm切口而制作的。

[0227] 利用光学显微镜(KEYENCE公司制,“VHX-970F”,倍率10倍)观察测定样品的晶片表面,通过以下的基准来评价粘合带对凹凸的埋入性(凹凸埋入性)。

[0228] • ◎:在晶片与粘合带之间未确认到空隙

[0229] • ○:晶片与粘合带之间的空隙的大小小于粘接面的总面积的5%

[0230] • ×:晶片与粘合带之间的空隙的大小为粘接面的总面积的5%以上

[0231] (2) 剥离性能

[0232] (2-1) 残渣

[0233] 以使累积光量达到2500mJ/cm²的方式对上述“(凹凸埋入性)”的评价中使用的测定样品的粘合带照射波长405nm的光,由此将粘合带固化,利用剥离用胶带将固化后的粘合带从带高低差的硅晶片剥离。利用光学显微镜(KEYENCE公司制,“VHX-970F”,倍率10倍)观察剥离了粘合带的带高低差的硅晶片的表面,按照以下的基准评价残渣,判定粘合带的剥离性能。

[0234] • ◎:在晶片表面不存在残渣

[0235] • ○:在晶片表面残渣小于粘接面的总面积的5%

[0236] • ×:在晶片表面残渣为粘接面的总面积的5%以上

[0237] (2-2) 晶片破裂

[0238] 将所得到的粘合带切断成直径20cm的圆形,在真空中贴附于通过与上述“(对凹凸的埋入性)”相同的方法制作的直径20cm、厚度约750μm、高低差约10μm的电路(凹凸)的带高低差的硅晶片的具有高低差的面侧。进一步地,对贴附有粘合带的带高低差的硅晶片的不具有高低差的面进行磨削和研磨,将带高低差的硅晶片的厚度研削至50μm,制作了测定样品。

[0239] 以使累积光量达到2500mJ/cm²的方式对所制作的测定样品的粘合带照射波长

405nm的光,由此使粘合带固化,利用剥离用胶带将固化后的粘合带剥离,通过目视来观察剥离了粘合带的带高低差的硅晶片的晶片破裂。对5个测定样品进行同样的操作,按照以下的基准评价粘合带的剥离性能。

[0240] • ◎:破裂的带高低差的硅晶片在5片中为0片

[0241] • ○:破裂的带高低差的硅晶片在5片中为1片

[0242] • ×:破裂的带高低差的硅晶片在5片中为2片以上

[0243] (实施例2~12和14~17、比较例1~5)

[0244] 在上述的“(1) (甲基)丙烯酸类共聚物的制备”中,如表1所示那样变更组成,并且在上述的“(2) 粘合剂组合物和粘合带的制造”中,如表2~4所示那样变更粘合剂组合物的组成,除此以外,与实施例1同样地操作,进行(甲基)丙烯酸类共聚物的制备、粘合剂组合物和粘合带的制作,对于(甲基)丙烯酸类共聚物、粘合剂层和粘合带,与实施例1同样地操作,进行了测定和评价。将结果示于表1~4。

[0245] (实施例13)

[0246] 在上述的“(1) (甲基)丙烯酸类共聚物的制备”中,如表1所示那样变更组成,并且在上述的“(2) 粘合剂组合物和粘合带的制造”中,如表3所示那样变更粘合剂组合物的组成,将基材由厚度25 μm 的PEN膜变更为厚度25 μm 的PET膜,除此以外,与实施例1同样地操作,进行(甲基)丙烯酸类共聚物的制备、粘合剂组合物和粘合带的制作,对于(甲基)丙烯酸类共聚物、粘合剂层和粘合带,与实施例1同样地操作,进行了测定和评价。将结果示于表1、3。

[0247] (实施例18)

[0248] 在上述的“(1) (甲基)丙烯酸类共聚物的制备”中,如表1所示那样变更组成,在上述的“(2) 粘合剂组合物和粘合带的制造”中,如表3所示那样变更粘合剂组合物的组成。另外,在上述的“(5) 粘合剂层固化后的凝胶分率的测定”、“(7) 粘合剂层固化后的23 $^{\circ}\text{C}$ 时的拉伸储能模量的测定”、“(9) 粘合带固化后对SUS的180 $^{\circ}$ 剥离力的测定”、“(2-1) 残渣”和“(2-2) 晶片破裂”的测定和评价中,代替使用超高压汞灯,以使累积光量达到2500 mJ/cm^2 的方式照射波长405nm的光,而是进行150 $^{\circ}\text{C}$ 、10分钟的加热处理,将粘合剂层固化。除此以外,与实施例1同样地操作,进行(甲基)丙烯酸类共聚物的制备、粘合剂组合物和粘合带的制作,对于(甲基)丙烯酸类共聚物、粘合剂层和粘合带,与实施例1同样地操作,进行了测定和评价。将结果示于表1、3。

[0249] 需要说明的是,表1中的各材料的简称表示以下的化合物。

[0250] • HPA:丙烯酸正庚酯

[0251] • 2-EHA:丙烯酸2-乙基己酯

[0252] • BA:丙烯酸正丁酯

[0253] • HEA:丙烯酸2-羟基乙酯

[0254] • AAc:丙烯酸

[0255] • MOI:甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯

[0256] 另外,表2~4中的基材的材质的简称表示以下的材质。

[0257] • PEN:聚萘二甲酸乙二醇酯

[0258] • PET:聚对苯二甲酸乙二醇酯

[0259] [表1]

[0260]

		(甲基)丙烯酸类共聚物															
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
组成 (质量%)	包含源自生物体的碳		73.2	67.0	47.0	73.2	30.6	73.8	54.9	36.6	29.3	18.3	79.0	-	-	-	-
	不含源自生物体的碳		-	-	-	-	-	-	18.3	36.6	43.9	54.9	-	73.2	-	79.0	-
	未导入碳-碳双键的 (甲基)丙烯酸系聚合物		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	73.2	-	79.0
	(甲基)丙烯酸酯		HPA														
	含羟基的单体		2-EHA														
	含羧基的单体		BA														
	含官能团的不饱和化合物		HEA		26.8	18.5	10.2	18.7	18.5	18.5	18.5	18.5	20.0	18.5	18.5	20.0	20.0
			AAc		0.6	0.9	1.0	-	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0
			MOI		15.3	7.4	8.2	7.5	7.4	7.4	7.4	7.4	-	7.4	7.4	-	-
	(甲基)丙烯酸类共聚物的碳-碳双键当量(meq/g)		0.075	0.6	1.4	3.2	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0	0.6	0.6	0	0
	(甲基)丙烯酸类共聚物的平均分子量 Mw(万)		90	90	90	90	90	90	96	84	90	90	90	80	100	80	100
	(甲基)丙烯酸类共聚物的羟值(mgKOH/g)		90	60	10	10	60	10	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	(甲基)丙烯酸类共聚物的酸值(mgKOH/g)		7	7	7	7	7	0	7	7	7	7	7	7	7	7	7

[0261] [表2]

[0266]

种类		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
(甲基)丙烯酸类 共聚物	质量份	L	M	N	O	P
粘合剂 组合物	2- 苄基-2-(二甲基氨基)-4'- 吗啉基苯基丁酮 (IGM Resins 公司制, "Omirad 369E")	-	1	1	-	-
	2,4,6- 三甲苯基甲醚基- 二苯基氯化膦 (IGM Resins 公司制, "Omirad TPO")	-	-	-	-	-
	2,2- 二甲氨基-2- 苯基苯乙酮 (IGM Resins 公司制, "Omirad 651")	-	-	-	-	-
	过氧化-2- 乙基己酸叔丁酯 (日油公司制, "PERBUTYL 0")	-	-	-	-	-
	气相二氧化硅 (Tokuyama 公司制, "MT-10")	-	-	-	-	-
	有机硅化合物 (DAICEL-ALLNEX 公司制, "EBECRYL350")	-	-	-	-	-
	2,2'- 偶氮双(N- 丁基-2- 甲基丙酰胺) (富士胶片和光纯药公司制, "Vam-110")	-	-	-	-	-
	氢化松香酯系树脂 (荒川化学工业公司制, "KE-100")	-	-	-	-	-
	异氰酸酯系交联剂 (综研化学公司制, "Coronate L-45K")	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	基材的材质	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN
粘合剂层中的源自生物的碳的含有率(%)		59	0	0	0	0
粘合剂层的凝胶分率(质量%)		88	65	80	65	80
粘合剂层固化后的凝胶分率(质量%)		88	99	95	65	80
粘合剂层的 23°C时的剪切储能模量(×10 ⁵ Pa)		0.56	0.80	1.22	0.80	1.22
粘合剂层固化后的 23°C时的拉伸储能模量(×10 ⁶ Pa)		0.17	21.9	30.0	0.23	0.36
粘合带对 SUS 的180° 剥离力(N/25mm)		5.9	8.2	10.0	8.2	10.0
粘合带固化后对 SUS 的180° 剥离力(N/25mm)		5.9	0.11	0.14	8.2	10.0
评价	凹凸埋入性	⊙	⊙	×	○	×
	剥离性能	×	×	×	×	×
	残渣	×	×	×	×	×
	晶片破裂	×	○	○	×	×

[0267] 产业上的可利用性

[0268] 根据本发明,能够提供一种能够兼顾对凹凸的优异的埋入性和优异的剥离性能的粘合剂组合物。另外,根据本发明,能够提供具有含有该粘合剂组合物的粘合剂层的粘合带。此外,根据本发明,能够提供使用该粘合带的半导体晶片的处理方法和半导体器件的制造方法。