



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201631102 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：104141239 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 09 日

(51)Int. Cl. : C09J183/07 (2006.01) C09J11/00 (2006.01)
 C09J5/00 (2006.01) B32B7/12 (2006.01)
 B32B37/12 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/23 世界智慧財產權組織 PCT/CN2014/094613

(71)申請人：漢高股份有限公司(中國大陸) HENKEL (CHINA) COMPANY LIMITED (CN)
 中國大陸
 漢高股份有限公司(美國) HENKEL CORPORATION (US)
 美國

(72)發明人：海因斯 史蒂芬 HYNES, STEPHEN (IE)；孫春雨 SUN, CHUNYU (CN)；歐陽
 江波 OUYANG, JIANGBO (US)；陳瑾茜 CHEN, JINQIAN (CN)

(74)代理人：徐火明

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

1 k 高溫可脫膠黏著劑

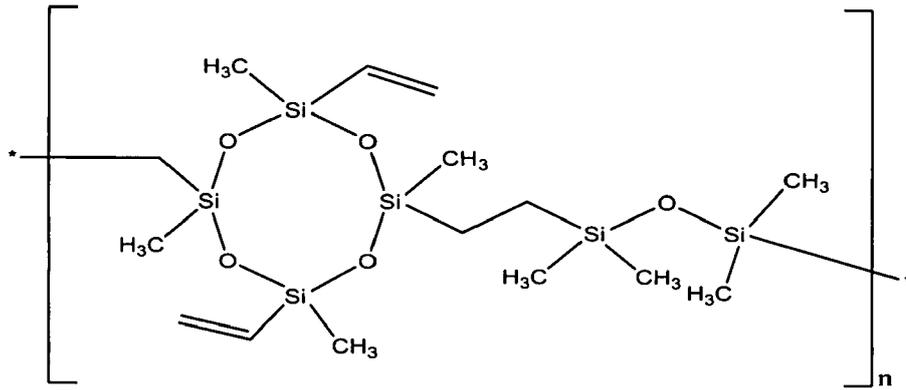
1K HIGH TEMPERATURE DEBONDABLE ADHESIVE

(57)摘要

本發明係提供用於暫時附接一基板與另一基板之 1k 高溫可脫膠黏著劑，該黏著劑組成物，其包含：(a)1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，或 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷之乙烯基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物，或 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷之乙烯基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物之混合物，及乙烯基聚矽氧烷之乙烯基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物，以及(b)巰基交聯劑。黏著劑組成物係以 UV/Vis/LED 或熱或其組合固化，且較快固化僅需較低能量。本發明亦提供包括此類黏著劑之組合體，及使用該黏著劑之方法。

The present invention provides a 1k high temperature debondable adhesives for use in the temporary attachment of one substrate to another substrate, the adhesives composition comprising(a) 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, or the hydrosilation reaction product of the reaction between the vinyl groups on 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane and the terminal Si-H hydrogens on a silane or siloxane having terminal Si-H groups, or a mixture of a hydrosilation reaction product of the reaction between the vinyl groups on 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane and the terminal Si-H hydrogens on a silane or siloxane having terminal Si-H groups and a hydrosilation reaction product of the reaction between the vinyl groups on vinyl polysiloxane and the terminal Si-H hydrogens on a silane or siloxane having terminal Si-H groups, and (b) mercapto-crosslinker. The adhesive composition is cured by UV/Vis/LED or thermal or combined and is cured faster requiring lower energy. The present invention also provides assemblies including such an adhesive and methods of using the adhesives.

特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號：104141239

※ 申請日：104.12.9

※IPC 分類：

| |
|---------------------|
| C09J183/07(2006.01) |
| C09J11/00(2006.01) |
| C09J5/00(2006.01) |
| B32B7/12(2006.01) |
| B32B37/12(2006.01) |

【發明名稱】 1k高溫可脫膠黏著劑

1k high temperature debondable adhesive

【中文】

本發明係提供用於暫時附接一基板與另一基板之1k高溫可脫膠黏著劑，該黏著劑組成物，其包含：(a) 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，或1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷之乙烯基與具終端Si-H基團之矽烷或矽氧烷之終端Si-H氫間之反應之氫矽化反應產物，或1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷之乙烯基與具終端Si-H基團之矽烷或矽氧烷之終端Si-H氫間之反應之氫矽化反應產物之混合物，及乙烯基聚矽氧烷之乙烯基與具終端Si-H基團之矽烷或矽氧烷之終端Si-H氫間之反應之氫矽化反應產物，以及(b) 巰基交聯劑。黏著劑組成物係以UV/Vis/LED或熱或其組合固化，且較快固化僅需較低能量。本發明亦提供包括此類黏著劑之組合體，及使用該黏著劑之方法。

【英文】

The present invention provides a 1k high temperature debondable adhesives for use in the temporary attachment of one substrate to another substrate, the adhesives composition comprising(a) 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, or the hydrosilation

reaction product of the reaction between the vinyl groups on 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane and the terminal Si-H hydrogens on a silane or siloxane having terminal Si-H groups, or a mixture of a hydrosilation reaction product of the reaction between the vinyl groups on 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane and the terminal Si-H hydrogens on a silane or siloxane having terminal Si-H groups and a hydrosilation reaction product of the reaction between the vinyl groups on vinyl polysiloxane and the terminal Si-H hydrogens on a silane or siloxane having terminal Si-H groups, and (b) mercapto-crosslinker. The adhesive composition is cured by UV/Vis/LED or thermal or combined and is cured faster requiring lower energy. The present invention also provides assemblies including such an adhesive and methods of using the adhesives.

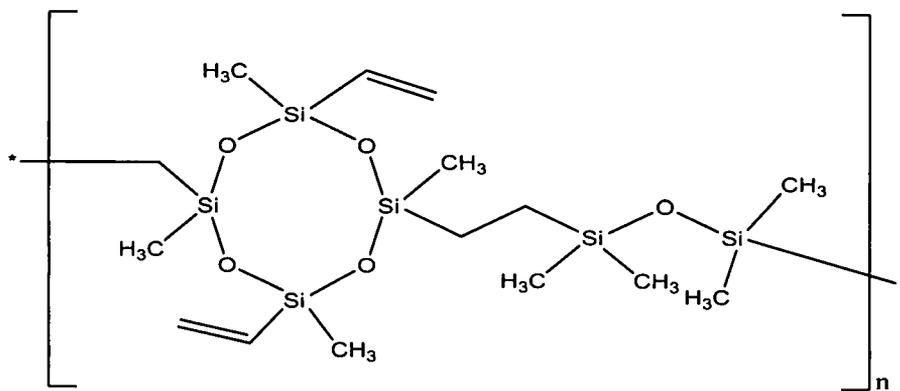
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 1k高溫可脫膠黏著劑

1k high temperature debondable adhesive

【技術領域】

【0001】 本發明係有關用於高溫應用之1k (就封裝而言一組分)暫時性黏著劑，且具體而言係有關用於暫時性附接一基板與另一基板之黏著劑。

【先前技術】

【0002】 於許多行業中，越來越感興趣使用撓性及/或極薄基板，如不銹鋼、矽晶圓、玻璃、陶瓷、聚醯亞胺、及聚酯薄膜。撓性及極薄基板由於易碎而無法於下游製程條件中獨立處理，必須以適用載體支撐而保全完整。於完成製造流程後，基板須較佳地於環境溫度下自載體移開而無損。

【0003】 於電子業，例如，影像顯示器、感測器、光伏打 (photovoltaics)、及 RFIDs，越來越需要薄及/或撓性基板，以作為手機、個人數位助理、iPads、或 TVs 之顯示器應用。示例性基板如搭載功能之極薄 (100 μ m)玻璃。該玻璃係於 300 至 500 $^{\circ}$ C 下加工以沉積薄膜電晶體(thin film transistors ; TFT)或於 150 至 400 $^{\circ}$ C 下沉積氧化銦錫(indium tin oxide ; ITO)以作為透明導體。由於玻璃易碎性及加工條件嚴苛，此玻璃於製造期間必須黏結一更安定之基板以強化或保護。同時，於觸感測器製造之片型方法中，於沉積製程(如彼等前述者)之前，該觸感測器玻璃係經預切割(precut)且黏結至載體。其他產業(如矽晶圓製造)亦需黏結至載體基板，接著後續潔淨釋出，以於背磨加工(backgrinding process)期間保護越來越薄之矽晶圓。

【0004】 彼等前述用途需高溫安定黏著劑，其係易於且潔淨脫膠，允許高加工溫度下之暫時性黏結，且不損害基板之處理或性能。此係電子業之具體目標。開發此類黏著劑將使現有製造方法，如用於半導體、主動矩陣薄膜電晶體(active matrix thin film transistors)、觸薄膜(touch membranes)、或光伏打之方法，採用現今製造工具及機器之裝置基礎。然而，多數目前可得之暫時性黏著劑，於製造步驟之最大限度加工過程中並非熱安定，其溫度高達 400°C。

【0005】 適於高溫暫時性黏結應用之黏著劑，其後續可於室溫下移除而不導致目標組件損壞，將從而促進各產業中更薄或更撓性基板之使用。

【0006】 高溫可脫膠黏著劑具 2k (就封裝而言二組分)。2k 系統必須混合進一步之添加劑，以於應用過程之前或期間製備適當作業品。此產生應用性及可管理性之妥協，係因作業時間短、固化時間長、及特別是容器開啓後儲放時限短。因此，相較於 2k 系統，1k 系統之開發可促進應用過程、縮短固化時間、及延長作業壽命或貯存期。

【0007】 現有 1k 組成物係以高功率光源夾具固定且固化時間不夠快，再者固化系統不適用於低能量 LED 光源，此外，於剝離測試中，現有 1k 黏著劑組成物於剝離後黏於兩基板表面。此需以溶劑清洗以移除殘餘物。

【0008】 因此，仍需開發新穎之 1k 黏著劑組成物以解決該些問題，且同時符合其他性能需求，如熱安定性及作業壽命或貯存期。

【發明內容】

【0009】 本發明關於一種 1k 高溫可脫膠黏著劑組成物，其包含：
(a)1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，或 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷之乙炔基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物，或 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧

烷之乙烯基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物之混合物，及乙烯基聚矽氧烷之乙烯基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物，以及(b)巰基交聯劑。

【0010】 本發明亦有關於一基板與載體之組合體，包含本發明之較佳地經固化之 1k 高溫可脫膠黏著劑組成物，其係配置於基板與載體之間。

【0011】 本發明包含一黏結基板與載體之方法，其步驟包括：

(i) 提供一基板及一載體；

(ii) 將本發明之 1k 高溫可脫膠黏著劑組成物配置於該基板及/或該載體上；

(iii)將該基板與該載體接觸，以使該可脫膠黏著劑組成物配置於該載體與該基板之間，形成一組合體；以及

(iv)自由基固化(radically curing)該可脫膠黏著劑，其係藉加熱該組合體，或將該組合體曝露於輻射，或將該組合體曝露於輻射後加熱。

【0012】 本發明進一步包含自載體剝離基板之方法，其步驟包括：

(i) 提供一基板及一載體；

(ii) 將本發明之 1k 高溫可脫膠黏著劑組成物配置於該基板及/或該載體上；

(iii)將該基板與載體接觸，以使該可脫膠黏著劑組成物配置於該載體與該基板之間，形成一組合體；

(iv)自由基固化(radically curing)該可脫膠黏著劑，其係藉加熱該組合體，或將該組合體曝露於輻射，或將該組合體曝露於輻射後加熱；以及

(v) 以機械方式分離該基板與該載體，其係可選擇地於容許該組合體達到環境溫度及/或該基板之一或多個加工步驟之後進行。

【0013】 最後，本發明包括以本發明組成物作為黏著劑之用途，較佳地用於黏結基板與載體。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0014】 本發明之更詳盡說明如下。除非另有其他清楚指明，所述各態樣可與任何其他態樣結合。具體而言，任何指定為較佳或優勢之特徵可與任何其他指定為較佳或優勢之特徵結合。

【0015】 於本發明文中，除非文中另有指明，所使用之術語係根據下列定義闡述。

【0016】 除非文中另有清楚指明，本文使用之單數形式「一」、「一者」、及「該」包括單數及複數參考體兩者。

【0017】 本文使用之「包含」、「含有」、及「含」等詞係與「包括」、「涵蓋」或「含」、或「其含」同義，且係包含性或開放式，並且不排除附加、非列舉之構件、元件、或方法步驟。

【0018】 列舉之數值端點包括各自範圍內所涵蓋及經列舉端點之所有數值及分數。

【0019】 當一量、一濃度、或其他數值或參數係以一範圍、一較佳範圍、或一較佳上限值與一較佳下限值之形式表示時，應理解為特定揭露藉結合任何上限值或含任何下限值之較佳值或較佳值所得之任何範圍，而不考慮所得範圍於文中是否清楚提及。

【0020】 本說明書列舉之所有參考文獻於此全部併入本案以作為參考資料。

【0021】 除非另有定義，本發明所使用之所有術語，包括技術性及

科學性術語，具有本發明領域之技術人員所能常規理解之意義。藉由進一步指引，所涵蓋之術語定義有助於更好地理解本發明。

【0022】 本文使用之「二或多個」係有關至少二者，且包含該參考物種之 2、3、4、5、6、7、8、9、或多者。

【0023】 如本說明書及申請專利範圍中所使用，「基板」意指製造流程中之目標組件，且「載體」意指用於「基板」之支撐結構。

【0024】 本發明關於一種 1k 高溫可脫膠黏著劑組成物，其包含：
(a) 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，或 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷之乙炔基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物，或 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷之乙炔基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物之混合物，及乙炔基聚矽氧烷之乙炔基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物，以及(b) 巰基交聯劑。

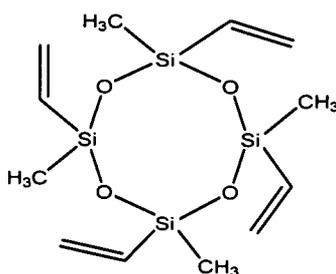
【0025】 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷與具終端 Si-H 氫之矽烷或矽氧烷間或 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、乙炔基聚矽氧烷、與具終端 Si-H 氫之矽烷或矽氧烷間反應之部分氫矽化反應產物於此稱作乙炔碳矽氧烷或 VCS 樹脂或 VCSR。

【0026】 一般而言，本文使用之「部分氫矽化反應產物」乙詞意指 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷與矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間或 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、乙炔基聚矽氧烷、與具終端 Si-H 氫之矽烷或矽氧烷間之氫矽化反應產物，其中該反應產物保留至少一未經反應之乙炔基。該至少一未經反應之乙炔基可作為後續固化反應(藉光聚合作用)之交聯部分。

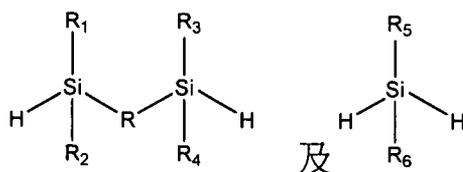
【0027】 於各具體實施例，VCSR 之分子量 Mw 可達 200000 g/mol，較佳地係 1000 至 150000 g/mol。分子量 Mw 可藉凝膠滲透層析術(gel permeation chromatography；GPC)測定，其係根據 DIN 55672-1:2007-08，並以 THF 作為溶析液。

【0028】 於一具體實施例，1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷與巰基交聯劑反應，以獲得 1k 高溫可脫膠黏著劑。

【0029】 於另一具體實施例，VCSR 與巰基交聯劑反應，以獲得 1k 高溫可脫膠黏著劑，且於此使用之 VCSR 係藉 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，其結構係：



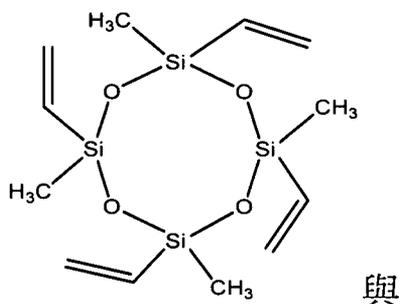
與適用之矽烷或矽氧烷之部分氫矽化反應形成，該矽烷或矽氧烷具至少二終端 Si-H 氫以反應於 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，包括具下列結構者：



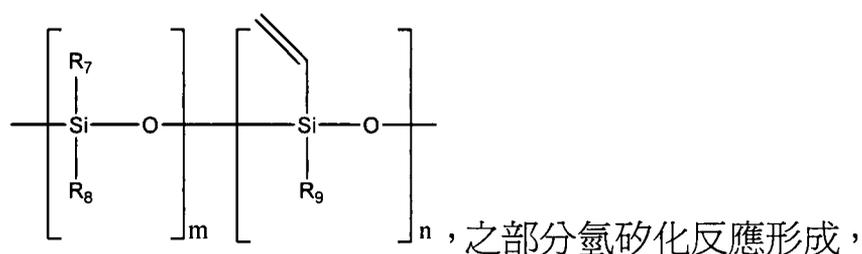
其中 R 係選自於由 C₁ 至 C₁₀ 烷基、芳基，如 C₆ 至 C₁₀ 芳基、氧、-(O-SiMe₂)_n-O-、-(O-SiAr₂)_n-O-、-(O-SiMeAr)_n-O-、及該些基團中任一者之組合組成之群組，其中 n 係至少 1 之整數，Me 係甲基，且 Ar 係芳基，如 C₆ 至 C₁₀ 芳基；且其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及 R⁶ 之每一者係獨立地為 C₁

至C₁₀烷基或芳基，如C₆至C₁₀芳基。較佳地，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及R⁶係C₁至C₁₀烷基，具體而言C₁至C₄烷基，如甲基或乙基，或苯基。

【0030】 於進一步具體實施例，VCSR與巰基交聯劑反應，以得1k高溫可脫膠黏著劑，且於此使用之VCSR係藉1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，其結構係：



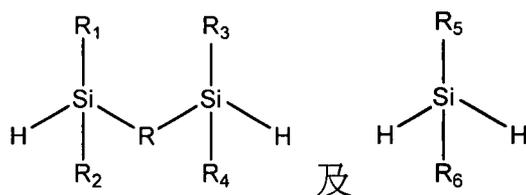
乙炔基聚矽氧烷，其結構係：



其中R⁷、R⁸、及R⁹係獨立地選自於由C₁至C₁₀烷基或芳基組成之群組，

且m、n表示正整數，

與適用之矽烷或矽氧烷之部分氫矽化反應形成，該矽烷或矽氧烷具至少二終端Si-H氫以反應於1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，包括具下列結構者：



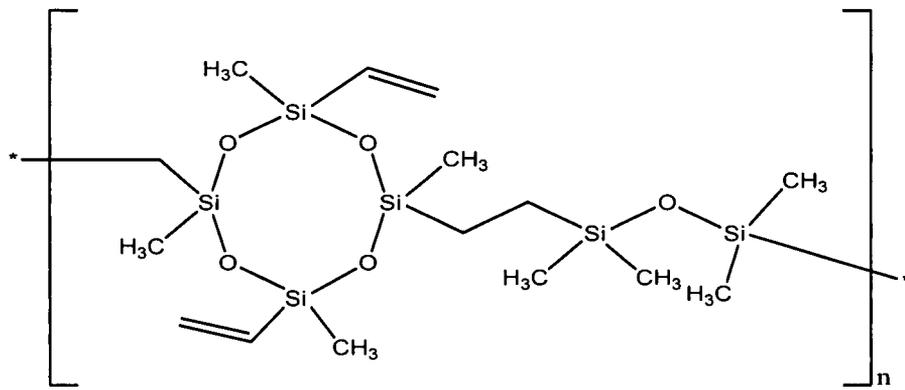
其中R係選自於由C₁至C₁₀烷基、芳基，如C₆至C₁₀芳基、氧、-(O-SiMe₂)_n-O-、-(O-SiAr₂)_n-O-、-(O-SiMeAr)_n-O-、及該些基團中任

一者之組合組成之群組，其中n係至少1之整數，Me係甲基，且Ar係芳基，如C₆至C₁₀芳基；且其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及R⁶之每一者係獨立地為C₁至C₁₀烷基或芳基，如C₆至C₁₀芳基。較佳地，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及R⁶係C₁至C₁₀烷基，具體而言C₁至C₄烷基，如甲基或乙基，或苯基。

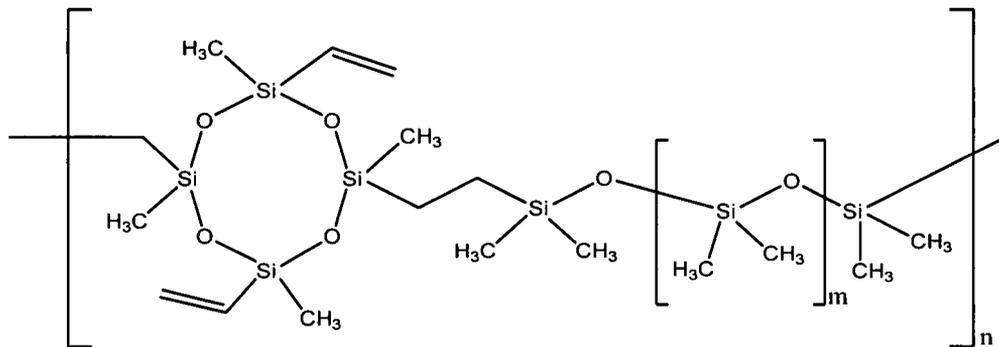
【0031】 示例性乙烯基聚矽氧烷包括甲基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物、甲基乙烯基矽氧烷與二乙基矽氧烷之共聚物、甲基乙烯基矽氧烷與甲基乙基矽氧烷之共聚物、乙基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物、乙基乙烯基矽氧烷與二乙基矽氧烷之共聚物、乙基乙烯基矽氧烷與甲基乙基矽氧烷之共聚物、丙基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物、丙基乙烯基矽氧烷與二乙基矽氧烷之共聚物、丙基乙烯基矽氧烷與甲基乙基矽氧烷、苯基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物、苯基乙烯基矽氧烷與二乙基矽氧烷之共聚物、苯基乙烯基矽氧烷與甲基乙基矽氧烷之共聚物。上列共聚物之乙烯基矽氧烷嵌段(block)莫耳比係 0.3 至 13，且較佳地 0.8 至 11。

【0032】 示例性矽烷或矽氧烷包括聚烷基矽烷及聚烷基矽氧烷，其中矽原子上之烷基係 C₁ 至 C₁₀ 烷基。於各具體實施例，矽烷及矽氧烷包括聚二烷基矽氧烷，如聚二甲基矽氧烷、聚烷基芳基矽氧烷，如聚甲基苯基矽氧烷、四烷基二矽氧烷，如四甲基矽氧烷，及聚二芳基矽氧烷。該些化合物係商業上購自 Gelest。

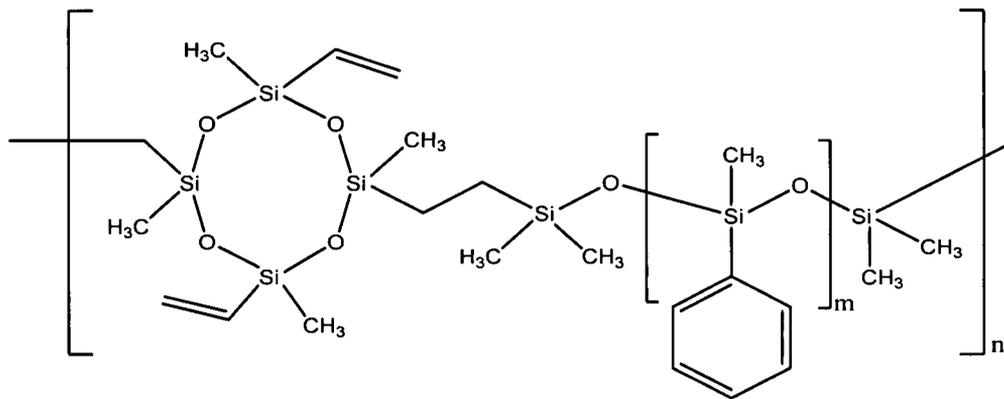
【0033】 較佳之VCSR反應產物係該些具下列理想結構者，其中分子量係重均分子量。於各具體實施例，VCSR反應產物之矽原子上之烷基包括C₁至C₁₀烷基。於下列理想結構，儘管甲基描述於矽烷/矽氧烷部分之中，但應理解到，其他C₁至C₁₀烷基係可以被取代。



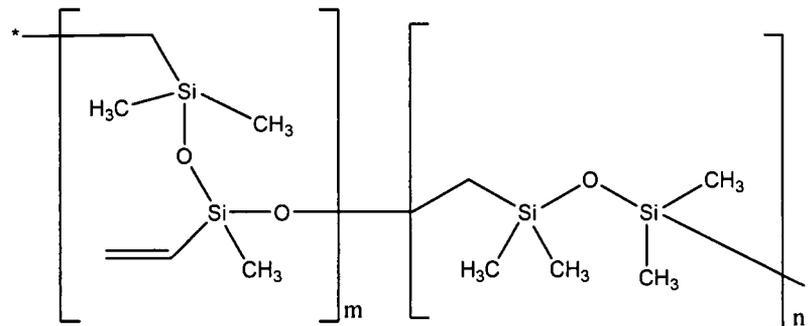
VCSR-1, $M_w = 1000 - 100,000$



VCSR-2, $M_w = 1000 - 150,000$



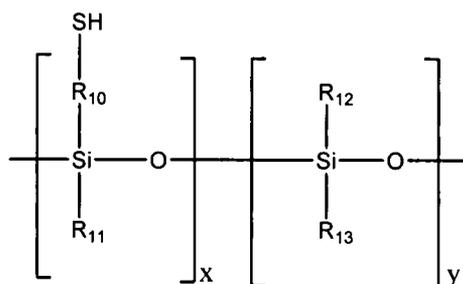
VCSR-3, $M_w = 1000 - 100,000$



VCSR-4, $M_w = 1000 - 100,000$

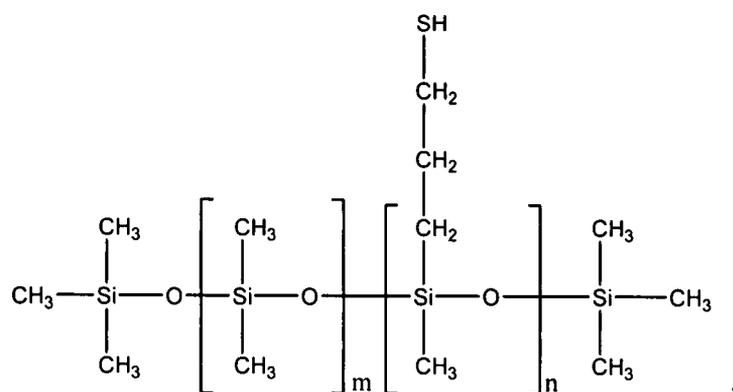
【0034】 該可脫膠黏著劑組成物進一步包含一巰基交聯

劑，該巰基交聯劑係選自於由硫化氫、丙三硫醇(tricarballic mercaptan)、異戊基四硫醇、間三乙硫醇苯(m-triethanethiol benzene)、對二乙硫醇苯(p-diethanethiol benzene)、異戊基四乙酸硫醇(isopentyl tetraacetatemercaptan)、及巰基聚矽氧烷組成之群組，其結構係：



其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 係獨立地選自於由 C_1 至 C_{10} 烷基或芳基組成之群組， x 表示大於1之整數， y 表示正整數或0。

【0035】 較佳地，巰基交聯劑係巰基聚矽氧烷，其結構係：



其中 m 及 n 表示正整數。該巰基聚矽氧烷之分子量 M_w 係2000至20000 g/mol，且較佳地4000至8000 g/mol。分子量 M_w 可藉凝膠滲透層析術(GPC)測定，其係根據DIN 55672-1:2007-08，並以THF作為溶析液。

【0036】 巰基交聯劑係較佳，係因其所涉及之硫醇烯反應可藉較低

能量 UV 如 LED 光源而更易於啓動。此外，丙烯酸酯及所得之硫鍵似乎比丙烯酸酯聚合物更熱安定。

【0037】 可選擇地，可脫膠黏著劑組成物可進一步包含自由基起始劑，作為固化 VCSR 之觸媒，其係藉乙烯基之自由基聚合作用或交聯作用。

【0038】 適用之自由基起始劑係本領域之技術人員習知。舉例而言，自由基起始劑可選自於由 α -羥基酮、二苯基酮、及苯基乙醛酸(phenyl glyoxylic acids)組成之群組。亦適用者係本領域常規習知之所有類型之醯基磷氧化物(acyl-phosphine oxides)及雙醯基磷氧化物，且進一步二異丙苯過氧化物(dicumene peroxide)、異丙苯氫過氧化物(cumene hydroperoxide)、及 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮，但不侷限於此。

【0039】 較佳之自由基起始劑係二異丙苯過氧化物。較佳之光起始劑包括彼等以商品名 Darocure® 1173 及 Irgacure® 184 (1-羥基環己基- α -羥基酮)或 2100 (單醯基磷氧化物(MAPO)及雙醯基磷氧化物(BAPO))出售者。

【0040】 可選擇地，可脫膠黏著劑組成物可進一步包含填充劑。於一較佳實例，適用之填充劑係氣相二氧化矽(fumed silica)。

【0041】 於各具體實施例，組成物包含組成物總重量之 50 至 95 重量%之 VCSR，較佳地 60 至 95 %，及組成物總重量之 5 至 50 重量%之巰基交聯劑，較佳地 5 至 40 %。

【0042】 當存在自由基起始劑時，組成物包含組成物總重量之 0.1 至 5 重量%之光起始劑，且較佳地 0.5 至 1.5 %。

【0043】 當存在填充劑時，組成物包含組成物總重量之 0.5 至 40 重量%之填充劑，且較佳地 2.5 至 10 %。

【0044】 本發明之黏著劑組成物於溫度 300°C 或以上、至多 450°C 下維持其黏著性。

【0045】 本發明之黏著劑組成物於室溫受力約 0.1 至 5 N/25mm 下機械性可脫膠，較佳地受力 0.2 至 1.5 N/25mm。

【0046】 典型固化條件包括曝露於 UV/Vis/LED 輻射及/或以溫度低於 200°C 加熱。

【0047】 能量輸入之較佳範圍係 2000 - 20000 mJ/cm²，較佳地 2000 - 4000 mJ/cm²。

【0048】 本發明之可脫膠黏著劑組成物於前述固化條件下，於 45s 以內固化，較佳地 35s 以內，且更佳地 25s 以內。

【0049】 UV 固化時間係根據固定時間(fixture time)計算，且固定時間之測定如下：

(i) 取二片尺寸 76mm*26mm*1mm 之玻璃及一光罩(light shield)；

(ii) 於第一片玻璃上繪出一小區域以進行 UV 照射；

(iii) 將一滴本發明可脫膠黏著劑組成物施加至該區域上；

(iv) 將第二片玻璃覆蓋至第一片玻璃上之該區域，然而，第二片玻璃不與第一片疊合，而有 30° 至 90° 間之旋轉角度；以及

(v) 以 UVALOC 1000 照射該區域，其中 MPMA 燈泡係 500W 且照射 10s、30s、2min 等，且當達到各指定時間時，手動檢查二片玻璃之固定是否完成。

【0050】 固定時間係以下列相關性換算成 UV 固化時間：

- 若固定時間小於10s，固化時間間隔係5s；
- 若固定時間大於10s，但小於30s，固化時間間隔係10s；
- 若固定時間大於30s，但小於2 min，固化時間間隔係15s；
- 若固定時間大於2 min，但小於3.5 min，固化時間間隔係20s；
- 若固定時間大於3.5 min，但小於5 min，固化時間間隔係30s；
- 若固定時間大於5 min，但小於10 min，固化時間間隔係45s；
- 若固定時間大於10 min，但小於1小時，固化時間間隔係5 min；
- 若固定時間大於1小時，固化時間間隔係15分鐘。

【0051】 當三連續試樣於指定之固化時間固定時，於指定之固化時間之一半重複該測試。當三連續試樣未經固定時，於指定之固化時間之1.5倍重複該測試。

【0052】 固化能量(curing energy)之計算，係以固化光源功率(the power of light source for curing)乘以固化時間並除以固化黏著面積(the area of adhesive for curing)。

【0053】 減重百分比(%)係作為測定組成物熱安定性之指標。於350°C下，本發明之可脫膠黏著劑組成物之減重百分比係小於5%，較佳地小於4.5%，且更佳地小於4.0%。

【0054】 於400°C下，本發明之可脫膠黏著劑組成物之減重百分比係小於9.5%，較佳地小於7.5%，且更佳地小於5.5%。

【0055】 測定設備係TA設備Q50熱重分析儀。樣本重25mg ± 2mg，且溫度程序係以10°C/min之速度由室溫升至550°C。減重計算公式如下：

$$\text{減重}\% = [(W-R)/W]*100\%$$

其中W係樣品試樣之原始質量，R係樣品試樣於溫度X下之質量。溫度X係350°C或400°C。

【0056】 本發明 1k 組成物之脫膠剝離力 (debond peel force) 係小於 0.5 MPa，且較佳地小於 0.3 MPa，其中脫膠剝離力係根據標準 ASTM D2095 測定。

【0057】 於剝離後，可脫膠黏著劑僅黏於二基板之一者。於剝離後亦檢查基板表面上之黏著劑殘餘物。

【0058】 黏著劑作業壽命或貯存期係以監控數週黏度增加測試。

【0059】 較佳地，本發明可脫膠黏著劑組成物之作業壽命或貯存期係大於 10 天，較佳地大於 20 天，且更佳地大於 30 天，其中黏度係以 Brookfield 黏度計(動態)(RVT DV-II CP#5 2.5 rpm, 25 °C)測定。

【0060】 本發明亦有關一黏結基板與載體之方法，其步驟包括：

- (i) 提供一基板及一載體；
- (ii) 將本發明之 1k 高溫可脫膠黏著劑組成物配置於該基板及/或該載體上；
- (iii) 將該基板與該載體接觸，以使該可脫膠黏著劑組成物配置於該載體與該基板之間，形成一組合體；以及
- (iv) 自由基固化(radically curing)該可脫膠黏著劑，其係藉加熱該組合體，或將該組合體曝露於輻射，或將該組合體曝露於輻射後加熱。

【0061】 如本文所述，經黏結之組合體係由載體、基板、及本發明之固化黏著劑組成，載體與基板之黏結可進行進一步之基板加工步驟。

【0062】 於所述自載體黏結或剝離基板之方法之各具體實施例，藉加熱組合體之固化將包括施加一溫度或自 100°C 至 175°C 範圍之溫度，並歷時 1 至 30 分鐘。藉曝露組合體於 UV/Vis/LED 燈產生之輻射，完成 UV/Vis/LED 照射固化，本領域技術人員於權衡範圍內亦可使用其他照射源。

【0063】 於各具體實施例，可結合加熱及照射，任意地藉施加上述之加熱/照射條件。一般而言，本領域之技術人員，可易於決定適用之固化條件，係藉訴諸一般技術知識或常規實驗。

【0064】 加工步驟可涉及如曝露於溫度 300°C 至 500°C 以沉積薄膜電晶體(TFT)或於 150°C 至 400°C 以沉積氧化銦錫(ITO)，作為透明導體。

【0065】 於各具體實施例，基板係玻璃基板或矽晶圓，如具厚度小於 0.5 mm 之超薄玻璃或晶圓，較佳地 100 μm 或以下。

【0066】 於該加工步驟期間，基板與載體之黏結可強化及保護基板。

【0067】 載體可由任何適用材料製成，包括金屬、玻璃、塑料、及陶瓷。於其他具體實施例，載體亦可為一基板，如前面之定義。

【0068】 於該加工步驟完成後，組合體可冷卻，且載體與基板可以機械方式彼此分離。於此機械分離步驟，於此亦稱作「剝離」，係基板與載體之界面於環境溫度下因黏著失效而發生分離，而非損毀基板。

【0069】 本發明也關於一自載體剝離基板之方法，其步驟包括：

- (i) 提供一基板及一載體；
- (ii) 將根據本發明之1k高溫可脫膠黏著劑組成物配置於該基板及/或該載體上；

(iii) 將該基板與該載體接觸，以使該根據本發明之可脫膠黏著劑組成物配置於該載體與該基板之間，形成一組合體；

(iv) 自由基固化(radically curing)該可脫膠黏著劑，其係藉加熱該組合體，或將該組合體曝露於輻射，或將該組合體曝露於輻射後加熱；以及

(v) 以機械方式分離該基板與該載體，其係選擇地於容許該組合體達到環境溫度及/或該基板之一或多個加工步驟之後進行。

【0070】 本發明進一步涵蓋以本文所述組成物作為可脫膠黏著劑，具體而言用於可逆地彼此黏結基板與載體。此用途可包括前述方法之類似步驟。

實施例

【0071】 一般而言，應理解到，本文揭露之關於本發明組成物之所有具體實施例係等同地適用於公開之方法及用途，反之亦然。

【0072】 本發明組成物係由本領域技術人員習知之方法製備。數個重要測試，如作業壽命/貯存期、UV固化時間及固化能量、熱安定性及可脫膠剝離力，係以本發明1k組成物與現有1k組成物之比較方式進行。本發明1k組成物與現有1k組成物之配方及其測試結果列於表1及2。

表1

| | | |
|--|------------------|-----------------|
| | 實施例1： 本發明1k配方 | 比較例2： 現有1k配方 |
|--|------------------|-----------------|

| | | | | |
|----|---|---------|--------------------------------|----------|
| 配方 | 乙烯基碳矽氧烷樹脂之混合物，乙烯基聚矽氧烷與1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷之重量比係1:9 | 93.65 % | 乙烯基碳矽氧烷樹脂 | 84.8 重量% |
| | 巯基矽氧烷 (Gelest SMS-042) | 5 % | 乙烯基矽氧烷交聯劑 (如 Gelest PDV-0535) | 9% |
| | 乙烯基矽氧烷 (如 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環矽氧烷) | 0.5 % | (甲基)丙烯酸化矽氧烷 (如 Gelest RMS-083) | 5.0 % |
| | 光起始劑 (Irgacure 651) | 0.5 % | 光起始劑 (如 Darocure 1173) | 1.0 % |
| | 熱自由基起始劑 (二異丙苯基過氧化物) | 0.35 % | 熱自由基起始劑 (如二異丙苯基過氧化物) | 0.2 % |

【0073】 作業壽命/貯存期之測定係根據前述測試方法。

【0074】 UV 固化時間及固化能量之測定係根據前述測試方法。

【0075】 固定時間係藉前述之下列相關性轉換成 UV 固化時間。

【0076】 固化能量之計算如前述。

【0077】 黏著劑之熱安定性係根據前述方法進行。

【0078】 脫膠剝離力之測定係根據標準ASTM D2095。於剝離後亦檢查基板表面上之黏著劑殘餘物。

表 2

| | 實施例 1： 本發明 1k 配方 | 比較例 2： 現有 1k 配方 |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| UV 固化時間* | 20s | 45s |
| LED 可固化 | 是 | 否，仍為液體 |
| 固化能量 | 2000 mJ/cm ² | 4500 mJ/cm ² |
| 熱安定性** | 於 350°C 下 30 min 減重 3.9% | 於 350°C 下減重 3.12% |
| | 於 400°C 下 1hr 減重 5.41% | 於 400°C 下減重 7.12% |
| 完全固化後聚合物之複數 模數 | 1*10 ⁵ | 6*10 ⁵ |
| 熱烘烤後黏著劑裂痕及脫 層性能*** | 無裂痕、無脫層 | 無裂痕、無脫層 |
| 脫膠剝離力 | 0.33MPa | 0.4MPa |
| 黏結失效模式 | 脫膠後黏著劑殘餘物位於 二基板之一者上 | 黏著劑殘餘物黏於兩基板 |
| 熱烘烤後移除殘餘物 | 黏著劑殘餘物可自玻璃剝 離 | 黏著劑殘餘物必須以溶劑 移除 |
| 作業壽命/貯存期 | 於 6 個月後黏度增加<10% | 於 6 個月後黏度增加<10% |

* 使用 MPMA UV 泛室 (flood chamber)，如 Loctite UVALOC 1000、500W、UVA 強度 ~ 100mW/cm²。

** 於氮氣下藉 TGA 測定：RT-350C 維持 30 mins-RT 升溫率

20°C/min，或RT-400C維持1hr -RT升溫率20°C/min。

***玻璃對玻璃層板(150微米黏結間隙)係加熱至250°C 1hr，
之後350°C 10 mins

【0079】 如表2所示，相較於現有1k組成物，本發明1k組成物具較短固化時間，需較小固化能量，且可以LED單波長光源固化。此外，本發明組成物於400°C下之熱安定性亦高於現有者。脫膠剝離力係可接受，且本發明組成物之另一優勢係黏著劑僅黏於二基板之一者且甚而於熱烘烤(thermal baking)後可剝離。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種 1k 高溫可脫膠黏著劑組成物，其包含：

(a) 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，或

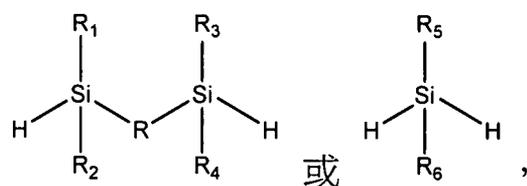
1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷之乙炔基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物，

或 1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷之乙炔基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物之混合物，

及乙炔基聚矽氧烷之乙炔基與具終端 Si-H 基團之矽烷或矽氧烷之終端 Si-H 氫間之反應之氫矽化反應產物，以及

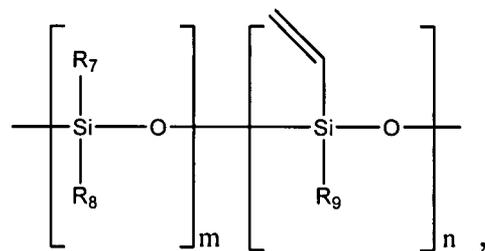
(b) 巰基交聯劑。

2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之可脫膠黏著劑組成物，該具終端 Si-H 氫之矽烷或矽氧烷具結構



其中 R 係選自於由 C₁ 至 C₁₀ 烷基、芳基、氧、-(O-SiMe₂)_n-O-、-(O-SiAr₂)_n-O-、-(O-SiMeAr)_n-O-、及該些基團中任一者之組合組成之群組，其中 n 係至少 1 之整數，Me 係甲基，且 Ar 係芳基；且其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及 R⁶ 之每一者，係獨立地為 C₁ 至 C₁₀ 烷基或芳基。

3. 根據申請專利範圍第2項所述之可脫膠黏著劑組成物，該具終端Si-H氫之矽烷或矽氧烷係選自於由聚二烷基矽氧烷、聚烷基芳基矽氧烷、四烷基二矽氧烷、及聚二芳基矽氧烷組成之群組。
4. 根據申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之可脫膠黏著劑組成物，其中該具經取代乙烯基之聚矽氧烷具結構

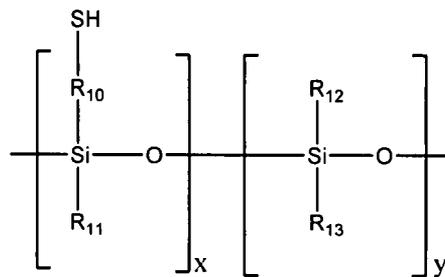


其中 R^7 、 R^8 、及 R^9 係獨立地選自於由 C_1 至 C_{10} 烷基或芳基組成之群組，且 m 、 n 表示正整數。

5. 根據申請專利範圍第4項所述之可脫膠黏著劑組成物，該乙烯基聚矽氧烷係選自於由甲基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物、甲基乙烯基矽氧烷與二乙基矽氧烷之共聚物、甲基乙烯基矽氧烷與甲基乙基矽氧烷之共聚物、乙基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物、乙基乙烯基矽氧烷與二乙基矽氧烷之共聚物、乙基乙烯基矽氧烷與甲基乙基矽氧烷之共聚物、丙基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物、丙基乙烯基矽氧烷與二乙基矽氧烷之共聚物、丙基乙烯基矽氧烷與甲基乙基矽氧烷、苯基乙烯基矽氧烷與二甲基矽氧烷之共聚物、苯基乙烯基矽氧烷與二乙基矽

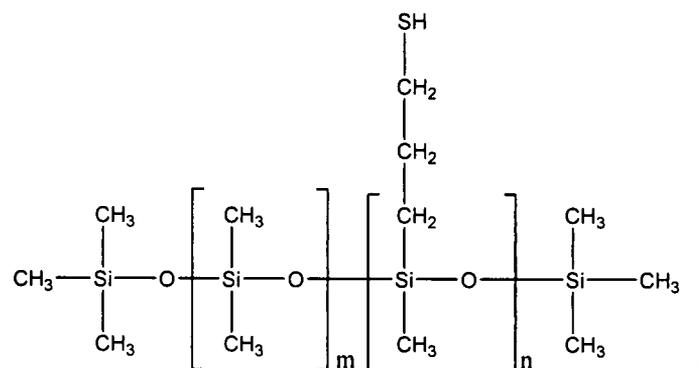
氧烷之共聚物、苯基乙炔基矽氧烷與甲基乙基矽氧烷之共聚物組成之群組。

6. 根據申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述之可脫膠黏著劑組成物，該巰基交聯劑係選自於由硫化氫、丙三硫醇(tricarballic mercaptan)、異戊基四硫醇、間三乙硫醇苯(m-triethanethiol benzene)、對二乙硫醇苯(p-diethanethiol benzene)、異戊基四乙酸硫醇(isopentyl tetraacetatemeraptan)、及巰基聚矽氧烷組成之群組，其結構係



其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 係獨立地選自於由 C_1 至 C_{10} 烷基或芳基組成之群組， x 表示大於1之整數， y 表示正整數或0。

7. 根據申請專利範圍第 6 項所述之可脫膠黏著劑組成物，該巰基交聯劑較佳地係巰基聚矽氧烷，其結構係



其中 m 及 n 表示正整數。

8. 根據申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述之可脫膠黏著劑組成物，其更包含自由基固化起始劑(radical curing initiator)(c)。
9. 根據申請專利範圍第 8 項所述之可脫膠黏著劑組成物，其中該自由基固化起始劑係選自於由 α -羥基酮、二苯基酮、苯基乙醛酸(phenyl glyoxylic acids)、醯基磷氧化物(acyl-phosphine oxides)、雙醯基磷氧化物、二異丙苯過氧化物(dicumene peroxide)、異丙苯氫過氧化物(cumene hydroperoxide)、及 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮組成之群組。
10. 根據申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述之可脫膠黏著劑組成物，其更包含填充劑(d)。
11. 一種一基板與一載體之組合體，包含根據申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述之 1k 高溫可脫膠黏著劑組成物，其係配置於該載體與該基板之間。
12. 一種黏結一基板與一載體之方法，其步驟包含：
 - (i) 提供一基板及一載體；
 - (ii) 將申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述之 1k 高溫可脫膠黏著劑組成物配置於該基板及/或該載體上；
 - (iii) 將該基板與該載體接觸，以使該可脫膠黏著劑組成物配置於該載體與該基板之間，形成一組合體；以及

(iv) 自由基固化(radically curing)該可脫膠黏著劑，其係藉加熱該組合體，或將該組合體曝露於輻射，或將該組合體曝露於輻射後加熱。

13. 一種自一載體剝離一基板之方法，其步驟包括：

- (i) 提供一基板及一載體；
- (ii) 將申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述之 1k 高溫可脫膠黏著劑組成物配置於該基板及/或該載體上；
- (iii) 將該基板與該載體接觸，以使該可脫膠黏著劑組成物配置於該載體與該基板之間，形成一組合體；
- (iv) 自由基固化(radically curing)該可脫膠黏著劑，其係藉加熱該組合體，或將該組合體曝露於輻射，或將該組合體曝露於輻射後加熱；
以及
- (v) 以機械方式分離該基板與該載體，其係可選擇地於容許該組合體達到環境溫度及/或該基板之一或多個加工步驟之後進行。