I717763

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I717763 B**

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：108121375　(22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl.：　*C09J133/08 (2006.01)*　*C09J143/04 (2006.01)*
C09J183/07 (2006.01)　*C08F290/06 (2006.01)*
C09J133/14 (2006.01)　*C09J175/04 (2006.01)*
C09J11/06 (2006.01)　*C09J7/20 (2018.01)*
H01L21/683 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/20　南韓　10-2018-0071077
2019/06/14　南韓　10-2019-0070664

(71)申請人：南韓商ＬＧ化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD.　(KR)
南韓

(72)發明人：張美 JANG, MI (KR)；金世羅 KIM, SERA (KR)；韓智浩 HAN, JI HO (KR)；李光珠 LEE, KWANG JOO (KR)；延寶拉 YEON, BORA (KR)；徐光洙 SEO, KWANG SU (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW　200827423A　TW　201533199A
US　2011/0256482A1

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：14 項　圖式數：4　共 51 頁

(54)名稱

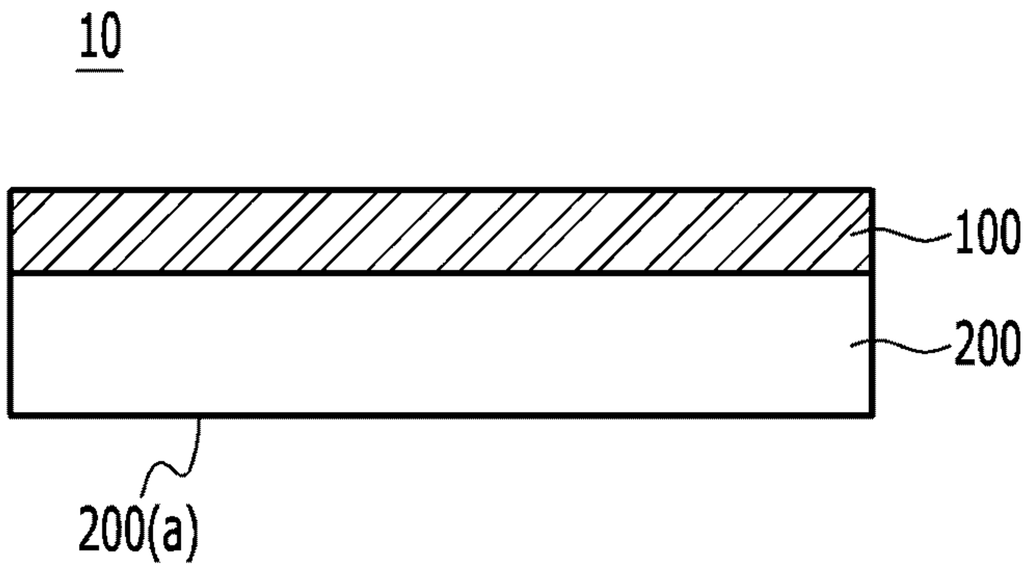
黏著劑組成物

(57)摘要

本發明提出一種黏著劑組成物，其展現優良的黏著力，並且在剝離步驟中易藉光固化而分離，其中即使在高溫程序之後也不會產生氣泡和浮起(lifting)。

The present invention provides an adhesive composition that exhibits excellent adhesive force, and can be easily separated by photocuring during a peeling step, in which foaming and lifting are not generated even after a high temperature process.

指定代表圖：



【圖 1a】

符號簡單說明：

10・・・用於暫時固定的黏著片

100・・・底膜

200・・・黏著劑層

200(a)・・・面

專利案號：108121375

公告本

I717763

【發明摘要】

【中文發明名稱】

黏著劑組成物

【英文發明名稱】

ADHESIVE COMPOSITION

【中文】

本發明提出一種黏著劑組成物，其展現優良的黏著力，並且在剝離步驟中易藉光固化而分離，其中即使在高溫程序之後也不會產生氣泡和浮起(lifting)。

【英文】

The present invention provides an adhesive composition that exhibits excellent adhesive force, and can be easily separated by photocuring during a peeling step, in which foaming and lifting are not generated even after a high temperature process.

【指定代表圖】第(1a)圖。
【代表圖之符號簡單說明】

10：用於暫時固定的黏著片

100：底膜

200：黏著劑層

200(a)：面

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

黏著劑組成物

【英文發明名稱】

ADHESIVE COMPOSITION

【技術領域】

相關申請案之交互參照

【0001】本申請案主張2018年6月20日向韓國智慧財產辦公室提出申請的韓國專利申請案第10-2018-0071077號及2019年6月14日向韓國智慧財產辦公室提出申請的韓國專利申請案第10-2019-0070664號的權利，茲將該等申請案全文以引用方式納入本文中。

【0002】本發明係關於黏著劑組成物。

【先前技術】

【0003】隨著電子設備的小型化、薄化和容量加大之近來的趨勢，對於半導體封裝的高密度和高整合性的需求迅速提高。反映此情況，半導體晶片的尺寸變得越來越大，且同時，晶片的厚度變薄。

【0004】在製程期間內，難操作薄的半導體晶片，因此，目前採取使用黏著片將薄的半導體晶片暫時固定等，及在暫時固定期間將之加工、處理和轉移之方法。

【0005】此黏著片不僅應展現優良的黏著力，同時亦須具有可剝離性，使其不會損及半導體晶片，且同時，在完成一系列的程序之後，在分離出經固定之薄的半導體晶片的程序中，不會在表面上留下殘留物。而且，由於半導體製程的許多程序是在高溫條件下進行，所以要求高耐熱性使得黏著力不會因為程序中的熱分解等而降低。特別地，在半導體程序中，進行超過200℃的超高溫程序，但若耐熱性低，則會因為暫時黏著片和薄基板之間的產生氣泡和浮起(lifting)而產生外觀缺陷。

【0006】同時，最近使用藉UV照射而降低黏著力的UV可固化的黏著劑作為暫時黏著材料。但是，在此UV可固化的黏著劑的情況中，因為黏著劑中的添加劑(例如，光引發劑)在高溫程序中的熱分解或者添加劑的遷徙，所以在剝離步驟中，黏著力的降低不足。

【0007】因此，須開發即使在高溫程序之後也不會產生氣泡和浮起且易被分離的黏著劑材料作為用於暫時固定的黏著片。

【發明內容】

所欲解決技術問題

【0008】本發明的目的是提出一種黏著劑組成物，其展現優良的黏著力，即使在高溫程序之後也不會產生氣泡和浮起，並且在剝離步驟中易藉光固化而分離。

解決問題之技術手段

【0009】根據本發明，提出一種黏著劑組成物，其包含：

(a) 黏合劑樹脂，其包含具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂；

(b) 光引發劑；和

(c) 多官能性交聯劑，

其中該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂包含自具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯單體衍生的第一重複單元、和自具有選自由羥基、羧基和含氮官能基所組成群組中之一或多個反應性官能基的可交聯單體衍生的第二重複單元，和

基於該第二重複單元總重，20至95重量%的該第二重複單元的側鏈包含光反應性官能基。

【0010】下文中，將詳細解釋根據本發明之具體實施例之黏著劑組成物、使用彼之用於暫時固定的黏著片、和彼之製法。

【0011】首先，本說明書中的技術術語僅用於提到之明確的具體實施例，且除非特別提及，否則不欲以它們限制本發明。

【0012】除非從無意圖的上下文中明確說明或顯而易見，否則單數表示代表其複數表示。

【0013】此中使用的術語“包含”的意義體現明確的特徵、範圍、本質、步驟、作用、要件、和/或組份，且不

排除其他特徵、範圍、本質、步驟、作用、要件、和/或組份的存在或增添。

【0014】此中使用的術語“第一”、“第二”等用以解釋各式各樣的構成要件，且它們僅用以區分一個構成要件和其他構成要件。例如，在本發明的權利範圍內，第一構成要件可被命名為第二構成要件，且類似地，第二構成要件可被命名為構成要件。

【0015】作為本發明之連續研究的結果，發現在製備可以在半導體製程中用於暫時固定黏著片之黏著劑組成物時，藉由使用包含特定結構的重複單元之聚合物作為黏合劑樹脂，可以在半導體製程中實現優良的黏著力，且在高溫程序之後，在剝離步驟中，藉光固化可展現足夠之降低黏著力的效果。並且，因為耐熱性的改良，即使在高溫程序中，亦展現優良的外觀性質，未產生氣泡和浮起。因此，例如果使用該黏著劑組成物製得之用於暫時固定的黏著片作為半導體製程中的保護膜或載膜，則可提高半導體製程的效率，且可改良製得的半導體的品質。

I. 黏著劑組成物

【0016】明確言之，根據本發明的一個具體實施例之黏著劑組成物包含(a)黏合劑樹脂，其包含具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂；(b)光引發劑；和(c)多官能性交聯劑，和任選地，(d)三級胺化合物。下文中，將詳細解釋各個構成要件。

(a) 黏合劑樹脂

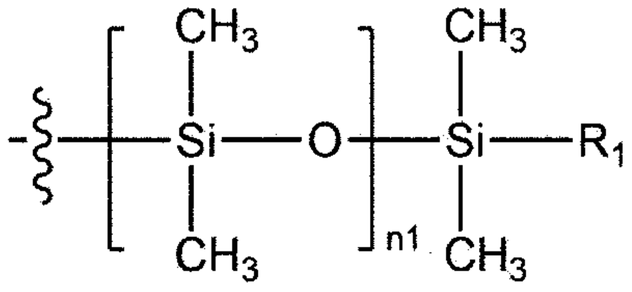
【0017】在該黏著劑組成物中，該(a)黏合劑樹脂包含具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂，其包含(a1)自具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯單體衍生的第一重複單元、和(a2)自具有選自由羥基、羧基和含氮官能基所組成群組中之一或多個反應性官能基的可交聯單體衍生的第二重複單元，且基於(a2)第二重複單元總重，20至95重量%的該第二重複單元的側鏈包含光反應性官能基。

【0018】因此，藉由包含作為黏合劑之具有隨機共聚物結構的(甲基)丙烯酸酯樹脂，(其包含自具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯單體衍生的第一重複單元和自能夠與該第一重複單元一起形成交聯結構的可交聯單體衍生的第二重複單元，其中一部分的該第二重複單元的側鏈包含光反應性官能基)，即使在高溫程序中也能夠實現優良的黏著安定性。

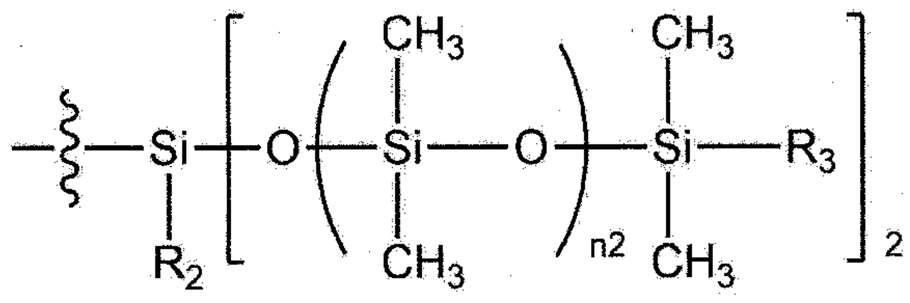
【0019】在該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂中，該(a1)第一重複單元包含自具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯單體衍生的結構，且該矽系官能基可以為包括1至200個烷基矽氧烷的聚烷基矽氧烷基、包括1至200個芳基矽氧烷的聚芳基矽氧烷基、或包括總共2至200個烷基矽氧烷和芳基矽氧烷的聚有機矽氧烷基，其中該烷基可為C1-C20烷基，例如甲基、乙基或丙

基，且該芳基可為C6-20芳基，例如苯基。例如，該矽系官能基可為藉以下化學式1a至1c所表示的官能基中之一者：

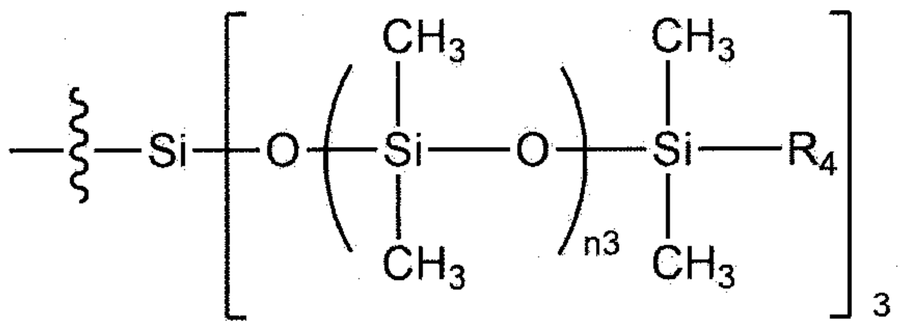
[化學式 1a]



[化學式 1b]



[化學式 1c]



【0020】在化學式1a至1c中，

R_1至R_4各自獨立地為氫原子、或C1-10烷基，明確為，氫原子、或C1-4烷基，更明確為，氫原子或甲基，及

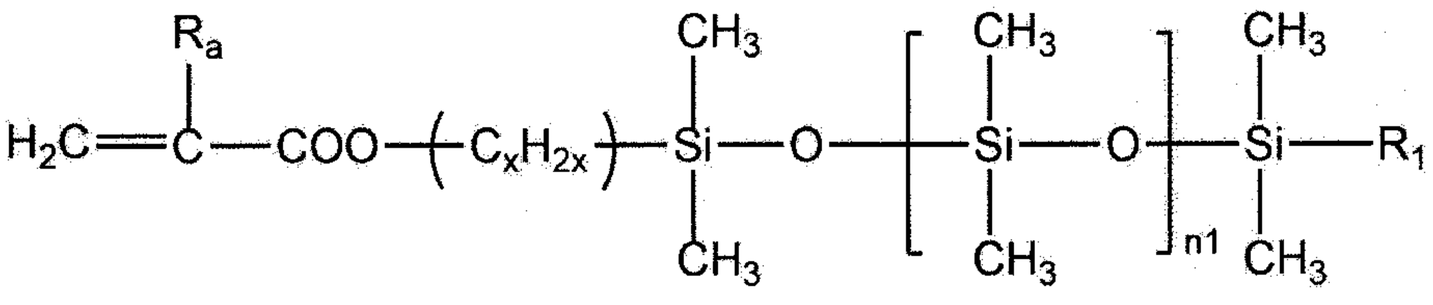
n1至n3各自獨立地代表，1至200的整數，明確地為5至100的整數。

【0021】因此，由於該第一重複單元中含括的矽系官能基比碳–碳鍵具有更高的鍵結能量，所以其會提高黏合

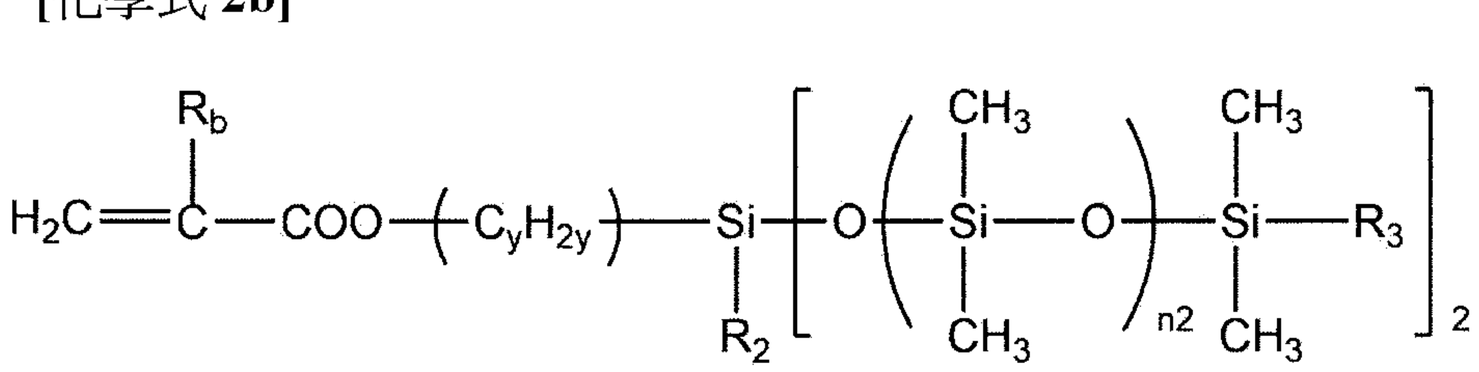
劑樹脂的耐熱性，藉此提高熱分解溫度。藉此，即使於高溫程序亦可實現優良的黏著安定性，並可防止產生氣泡和浮起。

【0022】更明確言之，該(a1)第一重複單元可包含至少一種自藉以下化學式2a至2d表示之具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物衍生的結構：

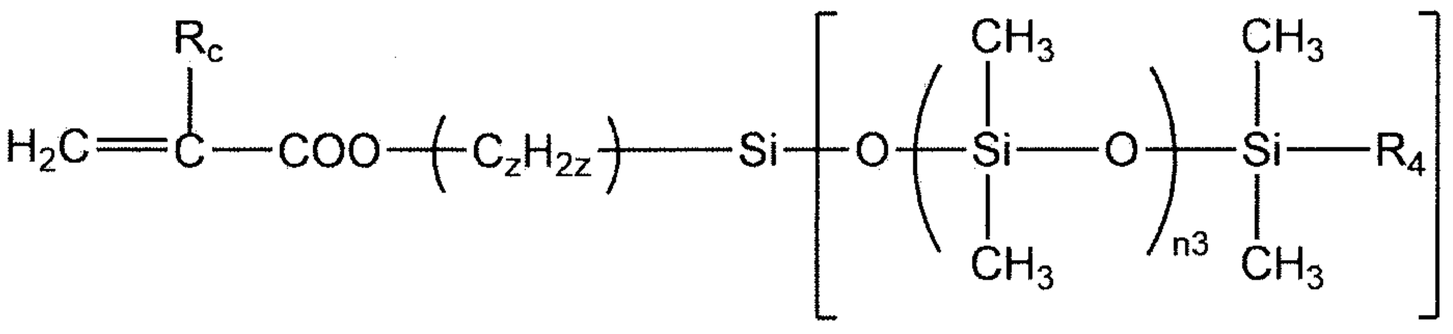
[化學式 2a]



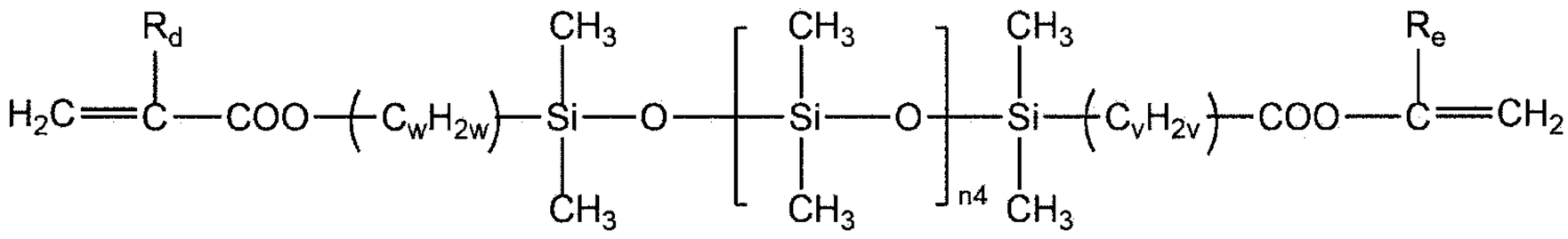
[化學式 2b]



[化學式 2c]



[化學式 2d]



在化學式2a至2d中，

R_1至R_4各自獨立地為氫原子、或C1-10烷基，更明確地，氫原子、或C1-4烷基，

R_a至R_e各自獨立地為氫或甲基，

x、y、z、w和v各自獨立地為1至3的整數，及

n1至n4各自獨立地為1至200的整數，更明確地，5至100的整數。

【0023】而且，該具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物的一端或兩端包括(甲基)丙烯酸酯基，且與用於製備黏合劑樹脂的單體(例如，丙烯酸乙基己酯(EHA)、丙烯酸羥基乙酯(HEA)等)隨機共聚在一起。

【0024】而且，該具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物可具有10至10,000 g/mol，更明確地，1,000至5,000 g/mol的重量平均分子量(Mw)。在上述的重量平均分子量範圍內，展現關於耐熱性和相容性的優良效果。

【0025】該具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物可以使用已知的有機化學反應直接製得，或者是以商業方式取得，例如Silaplane™ FM-0721、Silaplane™ FM-0711、或Silaplane™ FM-0725等，由JNC Corporation生產。

【0026】基於具有矽系官能基和光反應性官能基的該(甲基)丙烯酸酯樹脂總重，該(a)第一重複單元的含量是10至90重量%。若該第一重複單元的含量低於10重量%，則耐熱性改良效果會不顯著，且相對地，該(a2)第二重複單

元的含量會過度提高，並因此，可能殘留有未參與交聯反應之未反應的官能基，造成在剝離期間內的脫離困難。若其超過90重量%，則該黏合劑樹脂的表面能量會過度降低，並因此，有黏著劑組成物的黏著力劣化之虞。更明確言之，基於具有矽系官能基和光反應性官能基的該(甲基)丙烯酸酯樹脂總重，該(a)第一重複單元的含量可為20至80重量%，更明確為20至40重量%。

【0027】本發明中，在黏合劑樹脂中的各重複單元的含量可以經由NMR分析計算。

【0028】同時，在該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂中，該(a2)第二重複單元包含自具有選自由羥基、羧基和含氮官能基所組成群組中之一或多個反應性官能基的可交聯單體衍生的結構，其中在該第二重複單元中的該反應性官能基(例如，羥基、羧基和含氮官能基)在熱固化時可與多官能性交聯劑反應，以實現三維交聯結構。結果，可提供黏著劑組成物高交聯密度，且可提高黏合力以在半導體程序期間內展現足夠的固定力。

【0029】明確言之，該第二重複單元可衍生自含有羥基的(甲基)丙烯酸酯單體，且作為此單體，可能會提到(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸8-羥基辛酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙二醇酯等。這些單體可以單獨使用或二或

更多者合併使用。

【0030】而且，該第二重複單元可衍生自含有羧基的(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯單體，且作為此單體，可能會提到(甲基)丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯等。這些單體可以單獨使用或二或更多者合併使用。而且，該第二重複單元可衍生自包含含氮官能基(例如，腈基、N-乙烯基、或丙烯醯胺基等)的(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯單體，且作為此單體，可能會提到(甲基)丙烯腈、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己內醯胺、和3-(N-甲基胺基丙基)甲基丙烯醯胺等。這些單體可以單獨使用或二或更多者合併使用。

【0031】基於該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂總重，自可交聯單體衍生的該第二重複單元的含量可為10至80重量%。若該第二重複單元的含量低於10重量%，則該黏著劑組成物的耐久性和可靠性會劣化，而若其超過80重量%，則黏著力和剝離強度會劣化。更明確言之，基於該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂總重，自可交聯單體衍生的該第二重複單元的含量可為10至70重量%，更明確為20至40重量%。

【0032】而且，該第二重複單元的一部分可在側鏈包括光反應性官能基，明確言之，包括碳–碳雙鍵的官能基，例如，乙烯基、烯丙基或(甲基)丙烯醯基等。

【0033】在該第二重複單元的側鏈引入的光反應性官能基，當照射UV時，會藉光引發劑反應而形成三維交聯結構，並因此，藉由提高該黏著劑的模數而顯著降低該黏著劑組成物的黏著力。藉此，容易無殘留物地剝離該黏著劑組成物。

【0034】將光反應性官能基引入至該第二重複單元的側鏈係藉由下列方法達成：將用以形成具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂(例如，具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂)與包含選自由羥基、羧基和含氮官能基所組成群組中之一或多個官能基的可交聯單體共聚合，及接著，與包含能夠與可交聯單體的官能基進行加成反應之官能基和光反應性官能基的化合物進行加成或縮合反應。作為能夠與可交聯單體的官能基進行加成反應之官能基，可能會提到異氰酸酯基、環氧基、或吖啶基等，且它們可以根據該第二重複單元中含括的官能基種類而作適當選擇。

【0035】關於用於引入光反應性官能基的化合物之明確例子，作為能夠與該第二重複單元的羥基反應的化合物，可能會提到(甲基)丙烯醯氧基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基甲基異氰酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基異氰酸酯、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基異氰酸酯、4-(甲基)丙烯醯氧基丁基異氰酸酯、間-丙烯基-α,α-二甲基苯甲基異氰酸酯、甲基丙烯醯氧基異氰酸酯、或異氰酸烯丙酯；藉由使二異氰酸酯化合物或聚異氰酸酯化合物與(甲基)丙烯酸2-

羥乙酯等反應而得到的(甲基)丙烯醯基二異氰酸酯或聚異氰酸酯等。而且，作為能夠與該第二重複單元的羧基反應之化合物，可能會提到的是(甲基)丙烯酸環氧丙酯或烯丙基環氧丙醚等。

【0036】該光反應性官能基可經取代且基於該第二重複單元總重，含量為20至95重量%。若包括光反應性官能基的該第二重複單元的含量低於20重量%，則藉UV照射降低的黏著力可能不足，而若其超過95重量%，則該黏著劑組成物的黏合力可能會在UV照射之前劣化。根據光反應性官能基之引入，考慮剝離強度的明顯改良，基於該第二重複單元總重，該光反應性官能基的含量可為該第二重複單元的60至95重量%，更明確為70至95重量%。

【0037】而且，除了以上解釋的(a1)第一重複單元和(a2)第二重複單元以外，該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂可以另外，任選地，包含(a3)自其他(甲基)丙烯酸酯化合物衍生的第三重複單元。

【0038】該(a3)第三重複單元可衍生自(甲基)丙烯酸酯化合物，其不包括以上提及的明確官能基，明確言之，矽系官能基、羥基、羧基、和含氮官能基，且其可包括自脂族(甲基)丙烯酸酯、脂環狀(甲基)丙烯酸酯、或芳族(甲基)丙烯酸酯等衍生的結構。

【0039】作為脂族(甲基)丙烯酸酯，可能會提到具C1-C20烷基的(甲基)丙烯酸烷酯，且明確言之，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲

基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸二級丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、或(甲基)丙烯酸異壬酯等。

【0040】作為脂環狀(甲基)丙烯酸酯，可能會提到具C3-30環烷基的(甲基)丙烯酸環烷酯，明確言之，丙烯酸異莰酯(IBOA)、丙烯酸三甲基環己酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸二環戊基酯(dicyclopentanyl methacrylate)、甲基丙烯酸二環戊烯基氧基酯(dicyclopentenyl oxymethacrylate)等。

【0041】作為芳族(甲基)丙烯酸酯，可能會提到具C6-30芳基的(甲基)丙烯酸烷酯，明確言之，(甲基)丙烯酸苯基丙酯、(甲基)丙烯酸鄰-苯基酚EO酯、(甲基)丙烯酸3-苯基苯氧基丙酯、或(甲基)丙烯酸酚EO酯等。

【0042】其中，較佳地包括自具C1-12烷基、更佳C1-6烷基的(甲基)丙烯酸酯化合物衍生的重複單元，優點在於易控制黏著力且未降低該黏著劑組成物的黏合力，並且可進一步提高該黏著劑組成物對晶圓表面的潤濕性、耐水性和剝離強度。

【0043】基於該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂總重，該(a3)第三重複單元的含量是5至70重量%。若該第三重複單元的含量低於5重量%，則該黏著劑組成物的耐久性和可靠性會劣化，且若其超過70重

量%，黏著力和剝離強度會劣化。

【0044】更明確言之，在另外包含該(a3)第三重複單元的情況中，該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂可包含，基於該樹脂總重，20至80重量%的(a1)第一重複單元、10至70重量%的(a2)第二重複單元、和5至70重量%的(a3)第三重複單元，更明確地，20至40重量%的(a1)第一重複單元、20至40重量%的(a2)第二重複單元、和40至60重量%的(a3)第三重複單元。當各個重複單元在該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂中的含量在上述範圍時，可展現更優良的黏著力和在UV照射之後的剝離強度，沒有黏著劑組成物的耐久性和可靠性劣化之虞。

【0045】本發明中，該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂可藉提供各個重複單元的單體混合物之聚合反應，之後引入光反應性官能基而製備。

【0046】明確言之，該聚合反應可藉溶液聚合反應、光聚合反應、整體聚合反應、懸浮聚合反應、或乳化聚合反應等進行，且其中，可以使用熱引發劑藉溶液聚合反應進行，此方法容易，且製得的聚合物具有優良的一致性。該溶液聚合反應可以在具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物、可交聯單體、和任選的其他(甲基)丙烯酸酯化合物均勻混合時，在混合引發劑之後，在50至140℃的聚合溫度下進行。

【0047】此處，作為引發劑，可能會提到偶氮系引發

劑，例如，偶氮基雙異丁腈或偶氮基雙環己烷甲腈等；過氧化物系引發劑，例如，苄醯過氧化物或乙醯基過氧化物等；且它們可以單獨使用或二或更多者合併使用。

【0048】在完成聚合反應之後，為了在自可交聯單體衍生的該第二重複單元的一部分引入光反應性官能基，可以在所得的聚合反應產物中添加包含能夠與可交聯單體的反應性官能基和光反應性官能基進行加成反應的官能基之化合物，並進行縮合反應或加成反應，以製備該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂。

【0049】本發明中，可調整該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂的性質，例如重量平均分子量和玻璃轉變溫度等，以在當施用於黏著劑組成物時，展現優良的效果，此可藉由控制製備期間內的單體種類和含量及聚合條件等而達成。明確言之，該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂可具有50,000 g/mol至2,000,000 g/mol、較佳700,000 g/mol至1,500,000 g/mol、或1,000,000 g/mol至1,200,000 g/mol的重量平均分子量(Mw)。上述範圍的重量平均分子量有利於展現優化的塗覆性和黏著力，並因此，在剝離步驟中，沒有殘留物留在黏著物上。

【0050】而且，說明書全文中，重量平均分子量是指經根據聚苯乙烯轉換的重量平均分子量(單位：g/mol)，此係藉GPC(凝膠穿透層析法)測定。在藉GPC測定根據聚苯乙烯轉換的重量平均分子量的程序期間內，可以使用一般

已知的分析設備和偵測器(例如，折射指數偵測器和分析管柱)，且可施用一般使用的溫度條件、溶劑、流率。作為測量條件的明確例子，可為30℃的溫度、氯仿溶劑和1 mL/min的流率。

【0051】而且，該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂具有-100℃至-5℃、較佳-70℃至-10℃、或-45至-30℃的玻璃轉變溫度(Tg)。上述範圍的玻璃轉變溫度有利於展現優化的塗覆性和黏合力，並因此，在初步黏著步驟中，黏著操作性優良，且在剝離步驟中沒有殘留物留在黏著物上。

【0052】本發明中，該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂之玻璃轉變溫度(Tg)係以DSC(差示掃描卡計)測定。

【0053】而且，除了該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂以外，該(a)黏合劑樹脂另外包含在慣用的黏著劑組成物中用來作為黏合劑樹脂之化合物。此情況中，在不會隱蔽本發明的效果之範圍內，基於該黏合劑樹脂總重，上述化合物的含量是20重量%或更低，更明確為10至5重量%。

【0054】基於該黏著劑組成物總重，具有上述構份的(a)黏合劑樹脂之含量可為50至97重量%。若該黏合劑樹脂的含量低於50重量%，則可能難以確保塗覆性和操作性，而若其超過97重量%，則可能難以得到足夠的黏著力。更明確地，基於該黏著劑組成物總重，具有上述構份的該(a)

黏合劑樹脂之含量為70至90重量%。

(b)光引發劑

【0055】同時，本發明中，該(b)光引發劑是一種於250 nm或更高的波長具有活性的組份，其於自底膜穿透的波長引發光聚合反應以輕易地降低該黏著劑層的黏著力，且其可與下述的胺化合物併用，此情況中，可以進一步提高藉光固化而降低黏著力的效果。

【0056】作為該(b)光引發劑，可能提到的是，例如，噻噸酮(thioxanthone)、2-氯噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、異丙基噻噸酮、2,4-二氯噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮、癸基噻噸酮、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-N-沫啉基丙-1-酮、氧基-苯基-乙酸2-[2-酮基-2-苯基-乙醯氧基-乙氧基]-乙酯和氧基-苯基-乙酸2-[2-羥基-乙氧基]-乙酯的混合物、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-N-沫啉基苯基)-丁-1-酮、和2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-膦氧化物。較佳地，使用異丙基噻噸酮、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物。這些化合物可以單獨使用或二或更多種合併使用。上述光引發劑藉穿透底膜的UV而具有優良的活性，當與下述的三級胺化合物併用時，因為協同效果，在光固化步驟中可以使得黏著力的降低程度足夠。

【0057】基於100重量份的(a)黏合劑樹脂，該(b)光引發劑的含量是0.1至40重量份，較佳1至20重量份，在此範

圍內，可誘發有效的固化反應，且可以避免固化之後因為殘留的組份而造成的性質劣化。若該光引發劑的含量低於0.1重量份，則可能難以有效率地誘發固化反應，而若其超過40重量份，其可能不具有足夠的黏度，並因此，塗覆性劣化。

(c)多官能性交聯劑

【0058】而且，該(c)多官能性交聯劑與(a)黏合劑樹脂的組份中之該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂中所含括的官能基反應，藉此提高該黏著劑組成物的黏合力。

【0059】明確言之，可以使用選自由異氰酸酯化合物、吖啶化合物、環氧基化合物、和金屬鉗合劑化合物所組成之群組中之一或多種化合物，且可以無明確限制地使用此技術中常用的任何化合物。

【0060】作為該異氰酸酯化合物的例子，可提到的是選自由甲苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯(isoboron diisocyanate)、四甲基二甲苯二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、和上述化合物中之一者與多元醇(例如，三羥甲基丙烷)的反應產物所組成群組中之一或多者。作為該吖啶化合物的例子，可提到的是選自由N,N'-甲苯-2,4-雙(1-吖啶甲醯胺)、N,N'-二苯基甲烷-4,4'-雙(1-吖啶甲醯胺)、三伸乙基三聚氰胺、間苯二甲醯基雙(1-(2-甲基吖

啶))(bisisoprotaloyl-1-(2-methylaziridine))和三(-1-吖啶基)膦氧化物所組成群組中之一或多者。作為該環氧基化合物的例子，可提到的是由乙二醇二環氧丙醚、三環氧丙醚、三羥甲基丙烷三環氧丙醚、N,N,N,N-四環氧丙基乙二胺和甘油二環氧丙醚所組成群組中之一或多者，而作為該金屬鉗合劑化合物的例子，可以使用多價金屬(例如，鋁、鐵、鋅、錫、鈦、銻、鎂和/或釩)配位至乙醯基丙酮或乙醯乙酸乙酯之化合物，但不在此限。

【0061】基於100重量份的該(a)黏合劑樹脂，該(c)多官能性交聯劑的含量是0.01至30重量份，較佳是0.1至10重量份。若多官能性交聯劑的含量低於0.01重量份，則黏著劑層的黏合力可能會劣化，並因此，在高溫程序期間內會有黏合失效之虞，而若其超過30重量份，則黏著劑層可能無法充分確保在熱固化之前的黏著力，並因此，有層離或浮起之虞。

(d)三級胺化合物

【0062】同時，除了上述(a)至(c)組份之外，本發明之該黏著劑組成物可以另外包含，任選地，(d)三級胺化合物。

【0063】該(d)三級胺化合物，當與上述(b)光引發劑併用時，經由協同效應，即使在高溫程序之後亦可實現提高的光固化反應。明確言之，該(d)三級胺化合物可用作為氫供體以經由自由基的生成而實現與該光引發劑的協同

效果。

【0064】作為(d)三級胺化合物，可提到的是，例如，對-二甲胺基苯甲酸乙酯、對-二甲胺基苯甲酸甲酯、對-二甲胺基苯甲酸2-乙基己酯、對-二甲胺基苯甲酸辛酯、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、N,N-二(羥基乙基)-對-甲苯胺等，且較佳地，可使用對-二甲胺基苯甲酸乙酯、或對-二甲胺基苯甲酸2-乙基己酯。這些化合物可以單獨使用或二或更多者合併使用。

【0065】基於100重量份的該光引發劑，該三級胺化合物的含量是100至2000重量份，較佳為200至1500重量份。在上述含量範圍內，根據組合的協同效果被最大化。若該三級胺化合物的含量低於100重量份，則可能不足以提供該光引發劑充份的反應性，而若超過2000重量份，則該黏著劑組成物可能不具有足夠的黏度，並因此，塗覆性劣化。

【0066】而且，本發明之黏著劑組成物可以在不會對本發明之效果造成影響的範圍內，另外包含一或多種選自由賦黏樹脂、引發劑、低分子量篩、環氧樹脂、固化劑、UV安定劑、抗氧化劑、調色劑(color mix)、強化劑、抗發泡劑、界面活性劑、發泡劑、有機鹽、稠化劑、和阻燃劑所組成群組之添加劑。

II.用於暫時固定的黏著片

【0067】根據本發明的另一具體實施例，提出一種包

含底膜和黏著劑層之用於暫時固定的黏著片，其中該黏著劑層包含上述黏著劑組成物。

【0068】由於該黏著劑層係使用該黏著劑組成物製得，所以在半導體製程中即使於高溫條件下仍可實現足夠的黏著力，且在剝離步驟中容易藉光固化而降低黏著力。特別地，藉由使用具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂作為黏合劑樹脂，即使在自該底膜穿透的波長之穿透率相對低的情況下，即使在高溫程序之後亦可實現優良的光引發效率和優良的黏著力降低效果。而且，在另外包含胺化合物的情況中，即使在高溫程序之後，經由與該光引發劑的協同效果，仍可提高光固化反應。

【0069】明確言之，根據以下數學式1定義，本發明之用於暫時固定的黏著片之黏著劑層的黏著力具有30%或更低的變化率。

[數學式1]

黏著劑層的黏著力之變化率(%)=A2×100/A1

在該數學式1中，A1是在240至260℃處理1至20分鐘之後，該黏著劑層的黏著力，及

A2是在經熱處理的黏著劑層以在200 nm至500 nm範圍內的複合波長的UV光以100 mJ/cm^{2}至2000 mJ/cm^{2}的光量照射之後測得之該黏著劑層的黏著力。

【0070】根據數學式1之該黏著劑層的黏著力的變化率是顯示即使在半導體製程中的高溫條件下實現優良黏著

力及在剝離步驟中藉光固化而充份降低黏著力的效果之指標，且由於根據本發明之用於暫時固定的黏著片之根據數學式1的黏著力改變率是30%或更低，所以其可應用於半導體製程，以顯著改良程序效率及製造高品質的半導體。

底膜

【0071】在本發明之用於暫時固定的黏著片中，該底膜可為聚合物底膜，較佳為具有60℃或更高的玻璃轉變溫度(Tg)之聚合物底膜。藉由符合該底膜的玻璃轉變溫度是60℃或更高的條件，可展現足夠的耐熱性，並因此，在高溫程序中不會產生皺褶和變形，且容易進行半導體程序。

【0072】若該底膜的玻璃轉變溫度低於60℃，則在半導體製程中的高溫條件下的降解和變形會影響該程序。因此，會在半導體程序中產生缺陷。該底膜的玻璃轉變溫度較佳為70℃或更高、或90℃或更高。此情況中，會進一步提高上文提及的效果。

【0073】該聚合物底膜可包括，例如，一或多種選自由聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醚酮、聚對酞酸乙二醇酯、聚萘酸乙二醇酯、聚伸苯硫醚和聚醯胺所組成群組之聚合物化合物。較佳地，其包括聚醯亞胺、聚醯胺或聚醯胺醯亞胺。

【0074】在該底膜包括二或多種聚合物之混合物的情況中，其可為包括分別包含上文提及的聚合物之膜的積層膜、或包含二或更多種以上描述的聚合物之單層膜。

【0075】而且，由於該底膜不僅包含上述耐熱性聚合物組份，亦符合在300 nm或更高的波長的穿透率是50%或更高的要求，所以使得在該黏著劑層中的該光引發劑可容易引發光聚合反應。

【0076】如果在300 nm過更長的波長的穿透率低於50%，則在該黏著劑層中的該光引發劑的吸光率可能不足，並因此，在分離黏著片的步驟中，黏著力的降低可能不足。

【0077】未特別限制該底膜的厚度，但其通常可製成5至500 μm的厚度，較佳為10至300 μm、或25至100 μm。此情況中，其在可撐過高溫半導體程序，且可以在剝離步驟中無損傷地剝離黏著片。

【0078】該底膜可以在不會對本發明的目標效果造成影響的範圍內經過額外處理以改良性能。例如，在該底膜的表面上，可施用一般的物理或化學處理，例如，霧面處理、電暈放電處理、底漆處理或交聯處理。

黏著劑層

【0079】在本發明之用於暫時固定的黏著片中，該黏著劑層可以形成在該底膜的一面上，且包含上述黏著劑組成物。

【0080】未特別限制在該底膜上形成包含上述組份之黏著劑層的方法，例如，用於形成本發明之黏著劑層之組成物可直接塗覆於底膜上以形成黏著膜，或者，用於形成

黏著劑層之組成物可以先塗覆於可剝離的基板上以製造黏著劑層，及之後，使用該可剝離的基板將該黏著劑層轉移至底膜上。

【0081】此處，對於塗覆和乾燥用於形成黏著劑層之組成物的方法沒有特別的限制，例如，包含該組份之組成物可以原始狀態塗覆，或者可以稀釋於適當的有機溶劑中並利用已知設備(例如，缺角輪塗佈機、凹版塗佈機、模具塗佈機或逆向塗佈機等)塗覆，及之後，在60℃至200℃乾燥溶劑10秒鐘至30分鐘。而且，可以另外進行老化程序，以使得該黏著劑進行足夠的交聯反應。

【0082】未特別限制該黏著劑層的厚度，但明確言之，其可製成5至100 μm的厚度。若該黏著劑層製成在上述厚度範圍內，則其可撐過高溫半導體程序，且其可以在黏著片的剝離步驟中無損傷地剝離。

【0083】而且，本發明之用於暫時固定的黏著片可以另外包含形成於該黏著劑層上的脫模膜。作為可使用的該脫模膜的例子，可提到的是一種或二或更多種塑膠膜，例如，聚對酞酸乙二醇酯膜、聚四氟乙烯膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、氯乙烯共聚物膜、或聚醯亞胺膜等。

【0084】該脫模膜的表面可經一種或二或更多種脫模劑(例如，醇酸(alkyd)系、矽系、氟系、不飽和酯系、聚烯烴系或蠟系脫膜劑等)處理。其中，特別佳者是具有耐熱性的醇酸系、矽系、或氟系脫模劑。

【0085】該脫模劑膜通常製成10 μm至500 μm的厚度，較佳是約20 μm至200 μm的厚度，但厚度不在此限。

【0086】根據本發明之用於暫時固定的黏著片可作為半導體程序的保護膜和載膜。

【0087】根據本發明之用於暫時固定的黏著片可包含一或更多個黏著劑層，並因此，其可以形成於該底膜的一面或兩面上。

【0088】而且，未特別限制製備用於暫時固定的黏著片之方法，例如，黏著劑層和脫模膜(必要時)可以依序形成於底膜上，或者可以分開製備包括該黏著劑層之脫模膜，及之後，積層至底膜。

【0089】未特別限制積層方法，且可以使用熱滾筒積層法或積層加壓法，且其中，就連續程序和效率的觀點，熱滾筒積層法較佳。該熱滾筒積層法可以在10℃至100℃的溫度和0.1 Kgf/㎠至10 Kgf/㎠的壓力進行，但不在此限。

【0090】圖1a至1b和圖2a至2b分別出示根據本發明的一個具體實施例之用於暫時固定的黏著片(10)的截面圖。

【0091】參照圖1a，根據本發明的一個具體實施例之用於暫時固定的黏著片(10)可具有積層底膜(100)和黏著劑層(200)之結構。

【0092】在該黏著片(10)施用於半導體製程的情況中，該底膜(100)之沒有該黏著劑層(200)形成於其上的一面(200(a))可以接合至半導體裝置的預定部分。

【0093】參照圖1b，根據本發明的一個具體實施例之用於暫時固定的黏著片(10)可具有依序積層底膜(100)、黏著劑層(200)和脫模膜(300)之結構。

【0094】在該黏著片(10)施用於半導體製程的情況中，該脫模膜(300)可自該黏著劑層(200)剝離，及之後，黏著劑層(200)之已剝離脫模膜(300)的一面可接合至半導體裝置的預定部分。

【0095】參照圖2a，根據本發明的一個具體實施例之用於暫時固定的黏著片(10)可具有兩個黏著劑層(210, 220)分別形成於底膜(100)的兩面上的結構。

【0096】此情況中，該第一黏著劑層(200)、該底膜(100)、和該第二黏著劑層(220)依序積層。

【0097】在該黏著片(10)施用於半導體製程的情況中，任一黏著劑層之沒有底膜(100)形成於其上的面可接合至半導體裝置的預定部分。例如，該第二黏著劑層(220)之沒有底膜(100)形成於其上的面(220(a))可接合至半導體裝置的預定部分。

【0098】參照圖2b，根據本發明的一個具體實施例之用於暫時固定的黏著片(10)可具有第一脫模膜(310)、第一黏著劑層(210)、底膜(100)、第二黏著劑層(220)和第二脫模膜(320)依序積層的結構。

【0099】在該黏著片(10)施用於半導體製程的情況中，可自該黏著劑層(210, 220)剝離該脫模膜(310, 320)，及之後，第二黏著劑層(210, 220)之已剝離脫模膜(310,

320)的一面可接合至半導體裝置的預定部分。

【0100】然後，在該黏著片(10)的剝離步驟中，朝向該第一黏著劑層(210)照射UV以穿透下方的底膜(100)，藉此將該第二黏著劑層(220)加以光固化。藉此，可降低該黏著劑層(220)的黏著力，並因此，可容易地自半導體裝置剝除用於暫時固定的該黏著片(10)。

【0101】一般而言，在製造半導體裝置的期間內，包括在高溫條件下進行的程序，且在此情況中，有著底膜或黏著劑層會熱分解或者黏著劑層中含括的添加劑會脫離(deinserted)的問題。此情況中，在半導體製程中未實現足夠的黏著力，或者在藉光固化以剝離黏著片的步驟中，黏著力的降低不足。

【0102】根據本發明之用於暫時固定的黏著片解決上述問題，藉由以具有UV穿透性的耐熱性聚合物形成底膜，並以能夠在該底膜的穿透波長範圍引發光聚合反應並改良反應性之特定組份形成黏著劑層，並因此，可提高半導體製程的效率並改良製得的半導體的品質。

發明之功效

【0103】根據本發明之黏著劑組成物在半導體製程中展現優化的黏著力，和在光固化中之充分降低的黏著力，並因此，容易剝離。即使在高溫程序之後，不會產生氣泡和浮起。因此，根據本發明之黏著劑組成物可用於製備黏著片。

【圖式簡單說明】

【0104】圖1a至1b和圖2a至2b分別出示根據本發明的一個具體實施例之用於暫時固定的黏著片(10)的截面構造。

【0105】圖3是在熱處理之後，觀察根據實例1之用於暫時固定的黏著片的外觀的照片。

【0106】圖4是在熱處理之後，觀察根據比較例1之用於暫時固定的黏著片的外觀的照片。

【實施方式】

【0107】下文中，出示較佳實例以便更瞭解本發明。但是，所出示的這些實例僅作為本發明的例示，且不藉以限制本發明。

<黏著劑組成物之製備>

製備例 1

【0108】在經氮氣回流並裝設冷卻設備以有助於溫度控制的反應器中引入由62.5 g的丙烯酸乙基己酯(EHA)、20 g的聚矽氧(甲基)丙烯酸酯(Silaplane™ FM-0721，由JNC Corporation生產)、和17.5 g的丙烯酸羥基乙酯(HEA)所組成之單體混合物。然後，基於100 g的單體混合物，引入200 g的乙酸乙酯(EAc)作為溶劑，且同時引入氮氣以移除反應器中的氧氣，該混合物於30℃充分混合超過60分

鐘。之後，提高溫度並維持於65℃，分批引入0.1 g的偶氮基雙異丁腈引發劑(V-60™，由Wako Pure Chemical Industries生產)以引發反應，及之後，聚合反應進行6小時以製備初步反應產物。

【0109】在該初步主要反應產物中，添加20 g的甲基丙烯醯基異氰酸酯(MOI)(85.5 mol%，基於該初步反應產物中的HEA)和0.08 g的觸媒(二月桂酸二丁錫，DBTDL)，並於40℃反應24小時以在該初步反應產物中之聚合物的側鏈引入UV可固化基團，藉此製得黏合劑樹脂(a-1)。

【0110】100 g的黏合劑樹脂(a-1)與作為多官能性交聯劑之2.0 g的甲苯二異氰酸酯(TDI)、作為光引發劑之1.2 g的異丙基噻噸酮(ITX)、和作為胺系化合物之6.0 g的對-二甲胺基苯甲酸乙酯混合以製備黏著劑組成物。

製備例 2

【0111】在經氮氣回流並裝設冷卻設備以有助於溫度控制的反應器中引入由52.5 g的丙烯酸乙基己酯(EHA)、30 g的聚矽氧(甲基)丙烯酸酯(Silaplane™ FM-0721，由JNC Corporation生產)、和17.5 g的丙烯酸羥基乙酯(HEA)所組成之單體混合物。然後，基於100 g的單體混合物，引入200 g的乙酸乙酯(EAc)作為溶劑，且同時引入氮氣以移除反應器中的氧氣，該混合物於30℃充分混合超過60分鐘。之後，提高溫度並維持於65℃，分批引入0.1 g的偶氮基雙異丁腈引發劑(V-60™，由Wako Pure Chemical

Industries 生產)以引發反應，及之後，聚合反應進行6小時以製備初步反應產物。

【0112】在該初步主要反應產物中，添加20 g的甲基丙烯醯基異氰酸酯(MOI)(85.5 mol%，基於該初步反應產物中的HEA)和0.08 g的觸媒(二月桂酸二丁錫，DBTDL)，並於40℃反應24小時以在該初步反應產物中之聚合物的側鏈引入UV可固化基團，藉此製得黏合劑樹脂(a-2)。

【0113】100 g的黏合劑樹脂(a-2)與作為多官能性交聯劑之2.0 g的甲苯二異氰酸酯(TDI)、作為光引發劑之1.2 g的異丙基噻噸酮(ITX)、和作為三級胺系化合物之6.0 g的對-二甲胺基苯甲酸乙酯混合以製備黏著劑組成物。

製備例 3

【0114】在經氮氣回流並裝設冷卻設備以有助於溫度控制的反應器中引入由37 g的丙烯酸乙基己酯(EHA)、25.5 g的丙烯酸丁酯(BA)、20 g的聚矽氧(甲基)丙烯酸酯(Silaplane™ FM-0721，由JNC Corporation生產)、和17.5 g的丙烯酸羥基乙酯(HEA)所組成之單體混合物。然後，基於100 g的單體混合物，引入200 g的乙酸乙酯(EAc)作為溶劑，且同時引入氮氣以移除反應器中的氧氣，該混合物於30℃充分混合超過60分鐘。之後，提高溫度並維持於65℃，分批引入0.1 g的偶氮基雙異丁腈引發劑(V-60™，由Wako Pure Chemical Industries生產)以引發反應，及之後，聚合反應進行6小時以製備初步反應產物。

【0115】在該初步主要反應產物中，添加20 g的甲基丙烯醯基異氰酸酯(MOI)(85.5 mol%，基於該初步反應產物中的HEA)和0.08 g的觸媒(二月桂酸二丁錫，DBTDL)，並於40℃反應24小時以在該初步反應產物中之聚合物的側鏈引入UV可固化基團，藉此製得黏合劑樹脂(a-3)。

【0116】100 g的黏合劑樹脂(a-3)與作為多官能性交聯劑之2.0 g的甲苯二異氰酸酯(TDI)、作為光引發劑之1.2 g的異丙基噻噸酮(ITX)、和作為三級胺系化合物之6.0 g的對-二甲胺基苯甲酸乙酯混合以製備黏著劑組成物。

比較製備例 1

【0117】在經氮氣回流並裝設冷卻設備以有助於溫度控制的反應器中引入由82.5 g的丙烯酸乙基己酯和17.5 g的丙烯酸羥基丁酯(HEA)。然後，基於100 g的單體混合物，引入200 g的乙酸乙酯(EAc)作為溶劑，且同時引入氮氣以移除反應器中的氧氣，該混合物於30℃充分混合超過60分鐘。之後，提高溫度並維持於65℃，分批引入0.1 g的偶氮基雙異丁腈引發劑(V-60™，由Wako Pure Chemical Industries 生產)以引發反應，及之後，聚合反應進行6小時以製備初步反應產物。

【0118】在該初步主要反應產物中，添加20 g的甲基丙烯醯基異氰酸酯(MOI)(85.5 mol%，基於該初步反應產物中的HEA)和0.08 g的觸媒(二月桂酸二丁錫，DBTDL)，並於40℃反應24小時以在該初步反應產物中之聚合物的側

鏈引入UV可固化基團，藉此製得(甲基)丙烯酸酯系黏合劑樹脂(b-1)。

【0119】100 g的(甲基)丙烯酸酯系黏合劑樹脂(b-1)與2.0 g的TDI系異氰酸酯固化劑、作為光引發劑之1.2 g的異丙基噻噸酮(ITX)、和作為三級胺系化合物之6.0 g的對-二甲胺基苯甲酸乙酯混合以製備黏著劑組成物。

比較製備例 2

【0120】在經氮氣回流並裝設冷卻設備以有助於溫度控制的反應器中引入由62.5 g的丙烯酸乙基己酯、20 g的聚矽氧(甲基)丙烯酸酯(Silaplane™ FM-0721，由JNC Corporation生產)和17.5 g的丙烯酸羥基丁酯(HEA)。然後，基於100 g的單體混合物，引入200 g的乙酸乙酯(EAc)作為溶劑，且同時引入氮氣以移除反應器中的氧氣，該混合物於30℃充分混合超過60分鐘。之後，提高溫度並維持於65℃，分批引入0.1 g的偶氮基雙異丁腈引發劑(V-60™，由Wako Pure Chemical Industries生產)以引發反應，及之後，聚合反應進行6小時以製備初步反應產物。

【0121】在該初步主要反應產物中，添加10 g的甲基丙烯醯基異氰酸酯(MOI)(42.7 mol%，基於該初步反應產物中的HEA)和0.045 g的觸媒(二月桂酸二丁錫，DBTDL)，並於40℃反應24小時以在該初步反應產物中之聚合物的側鏈引入UV可固化基團，藉此製得黏合劑樹脂(b-2)。

【0122】100 g的黏合劑樹脂(b-2)與作為多官能性交聯劑之2.0 g的甲苯二異氰酸酯(TDI)、作為光引發劑之1.2 g的異丙基噻噸酮(ITX)、和作為三級胺系化合物之6.0 g的對-二甲胺基苯甲酸乙酯混合以製備黏著劑組成物。

比較製備例 3

【0123】在經氮氣回流並裝設冷卻設備以有助於溫度控制的反應器中引入由62.5 g的丙烯酸乙基己酯、20 g的聚矽氧(甲基)丙烯酸酯和17.5 g的丙烯酸羥基丁酯(HEA)。然後，基於100 g的單體混合物，引入200 g的乙酸乙酯(EAc)作為溶劑，且同時引入氮氣以移除反應器中的氧氣，該混合物於30℃充分混合超過60分鐘。之後，提高溫度並維持於65℃，分批引入0.1 g的偶氮基雙異丁腈引發劑(V-60™，由Wako Pure Chemical Industries生產)以引發反應，及之後，聚合反應進行6小時以製備初步反應產物。

【0124】在該初步主要反應產物中，添加22.9 g的甲基丙烯醯基異氰酸酯(MOI)(97 mol%，基於該初步反應產物中的HEA)和0.091 g的觸媒(二月桂酸二丁錫，DBTDL)，並於40℃反應24小時以在該初步反應產物中之聚合物的側鏈引入UV可固化基團，藉此製得黏合劑樹脂(b-3)。

【0125】100 g的黏合劑樹脂(b-3)與作為多官能性交聯劑之2.0 g的甲苯二異氰酸酯(TDI)、作為光引發劑之1.2 g的異丙基噻噸酮(ITX)、和作為三級胺系化合物之6.0 g的

對-二甲胺基苯甲酸乙酯混合以製備黏著劑組成物。

比較製備例 4

【0126】藉與製備例1相同的方法製備黏著劑組成物，但在製備黏著劑組成物時，使用比較製備例1的黏合劑樹脂(b-1)作為黏合劑樹脂，且另外添加聚矽氧(甲基)丙烯酸酯。

【0127】明確言之，80 g之比較製備例1中製得的黏合劑樹脂(b-1)與20 g的聚矽氧(甲基)丙烯酸酯、作為多官能性交聯劑之2.0 g的甲苯二異氰酸酯(TDI)、作為光引發劑之1.2 g的異丙基噻噸酮(ITX)、和作為胺系化合物之6.0 g的對-二甲胺基苯甲酸乙酯混合以製備黏著劑組成物。

【0128】分析和測定製備例1~3和比較製備例1~3中製得的黏合劑樹脂中之各種重複單元的含量及性質(Mw和Tg)，且其結果示於以下的表1。

【0129】以下的表1中，經由NMR分析計算在黏合劑樹脂中之各種重複單元的含量。而且，Mw是使用GPC測定根據聚苯乙烯轉換的重量平均分子量，而Tg是以DSC測得的玻璃轉變溫度。

【表1】

	黏合劑樹脂的種類	黏合劑樹脂中之重複單元的含量				Mw (g/mol)	Tg (℃)
		自聚矽氧(甲基)丙烯酸酯衍生的第一重複單元(重量%，基於黏合劑樹脂總重)	自HEA衍生的第二重複單元(重量%，基於黏合劑樹脂總重)	自EHA和/或BA衍生的第三重複單元(重量%，基於黏合劑樹脂總重)	經引入光反應性官能基的第二重複單元(重量%，基於自HEA衍生的第二重複單元總重)		
製備例1	a-1	20	20.5	59.5	95	1,100,000	-43.6
製備例2	a-2	30	20.5	49.5	95	1,070,000	-38.5
製備例3	a-3	20	20.5	59.5	95	1,200,000	-34.7
比較製備例1	b-1	-	20.5	79.5	95	1,200,000	-48.4
比較製備例2	b-2	20	20.5	59.5	15	1,100,000	-49.9
比較製備例3	b-3	20	20.5	59.5	99.9	1,100,000	-41.6

<用於暫時固定的黏著片之製備>

實例 1

【0130】製備例1之黏著劑組成物塗覆於經脫模處理的聚對酞酸乙二醇酯膜(厚度38 μm，玻璃轉變溫度：120

℃)上，及之後，於110℃乾燥3分鐘以形成約30 μm厚的黏著劑層。所形成的黏著劑層積層至50 μm厚的聚醯胺醯亞胺底膜，及之後，老化以得到用於暫時固定的黏著片。

實例2至3和比較例1至4

【0131】藉與實例1相同的方法製備用於暫時固定的黏著片，但使用以下的表2之組份和量。

【表2】

	實例1	實例2	實例3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
底膜	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺
用於形成黏著劑層之黏著劑組成物	製備例 1	製備例 2	製備例 3	比較製備例 1	比較製備例 2	比較製備例 3	比較製備例 4

實驗例：黏著力和剝離強度之評估

【0132】用於根據實例和比較例製得之用於暫時固定的黏著片，根據光固化之黏著力和剝離強度之評估如下，且其結果示於以下的表3。

【0133】實例和比較例中製得之用於暫時固定的黏著片各者切成寬25 mm，及之後，使用2 kg滾筒將其接合至矽晶圓，藉此製得樣品A(熱處理之前)。

【0134】然後，接合至矽晶圓之用於暫時固定的黏著片留在250℃的烤箱中10分鐘以製備經熱處理的樣品B(熱

處理之後)。

【0135】UV(使用具有200 nm至500 nm範圍之複合波長的汞燈)以1000 mJ/cm^{2}的光量自底膜照射至上述製得之未經熱處理的樣品A和經熱處理的樣品B，並測定黏著力。

【0136】使用Stable Micro System的Texture Analyzer，以300 mm/min的速率和180度的角度測定黏著力(gf/25 mm)，且其結果示於以下的表3。

【0137】而且，根據以下的數學式1，自測得的黏著力計算該黏著劑層的黏著力之變化率。

[數學式 1]

黏著劑層的黏著力之變化率(%)=A2×100/A1

(數學式1中，A1是在250℃處理10分鐘之後，該黏著劑層的黏著力，

A2是以在200 nm至500 nm範圍內的複合波長的UV光以100 mJ/cm^{2}至2000 mJ/cm^{2}的光量照射之後測得之該黏著劑層的黏著力)

【0138】而且，肉眼觀察到經熱處理的樣品B中的起泡和浮起。其結果分別示於圖3和4。圖3和圖4分別是觀察實例1和比較例1之用於暫時固定的黏著片在熱處理之後的外觀的照片。

【表3】

	未經熱處理的樣品 A 黏著力之評估 (gf/25mm)		經熱處理的樣品 B 黏著力之評估 (gf/25mm)		黏著力的變化率 (%)	經熱處理的樣品B外觀性質之評估 (起泡和浮起)
	UV照射之前	UV照射之後	UV照射之前	UV照射之後		
實例 1	38	6	135	33	24.4	未產生
實例 2	31	5	98	25	25.5	未產生
實例 3	46	7	152	38	25.0	未產生
比較例 1	43	11	347	193	55.6	產生
比較例 2	67	43	512	381	74.4	產生
比較例 3	轉移	15	轉移	轉移	-	產生
比較例 4	ND	ND	ND	ND	ND	ND

【0139】表3中，ND是指無法測量。

【0140】如由表3之經熱處理的樣品B的實驗結果證實，因為在高溫熱處理之後的黏著力明顯降低，所以在自矽晶圓剝離時，根據本發明製備之實例1至3之用於暫時固定的黏著片可以無黏著劑殘留地被移除。而且，即使於250℃的高溫熱處理之後，實例1至3之用於暫時固定的黏著片未出現外觀性質的劣化，例如，產生氣泡和浮起。

【0141】反之，比較例1之用於暫時固定的黏著片，其係使用僅包括光反應性官能基且沒有矽系官能基之(甲基)丙烯酸酯樹脂作為黏合劑，即使在熱處理之後仍展現高黏著力，並因此，在自矽晶圓剝離時，產生黏著劑殘留物，且在熱處理之後在表面上產生氣泡和浮起。

【0142】而且，比較例2之用於暫時固定的黏著片，其中使用包括光反應性官能基和矽官能基一起的(甲基)丙烯酸酯樹脂作為黏合劑，但基於(甲基)丙烯酸酯樹脂中之第二重複單元總重，經引入光反應性官能基之第二重複單元的含量低於20重量%，即使在熱處理之後仍展現高黏著力，並因此，在自矽晶圓剝離時，產生黏著劑殘留物，且類似於比較例1，在熱處理之後產生氣泡和浮起。

【0143】而且，在比較例3之用於暫時固定的黏著片的情況中，其中基於(甲基)丙烯酸酯樹脂中之第二重複單元總重，經引入光反應性官能基之第二重複單元的含量高於95重量%，在熱處理之後產生轉移，且類似於比較例1和2，在熱處理之後在表面上產生氣泡和浮起。

【0144】同時，在比較例4之黏著劑的情況中，其係藉由簡單地混合僅包括光反應性官能基但沒有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯黏合劑樹脂和聚矽氧(甲基)丙烯酸酯而製得，由於(甲基)丙烯酸酯黏合劑樹脂與聚矽氧(甲基)丙烯酸酯的相容性低，所以在攪拌期間內發生相分離和膠凝，並因此，無法製成黏著片。

【符號說明】

【0145】

10：用於暫時固定的黏著片

100：底膜

200：黏著劑層

300：脫模膜

200(a)：面

210：黏著劑層

220：黏著劑層

220(a)：面

310：脫模膜

320：脫模膜

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種黏著劑組成物，其包含：

(a) 黏合劑樹脂，其包含具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂；

(b) 光引發劑；和

(c) 多官能性交聯劑，

其中該具有矽系官能基和光反應性官能基的(甲基)丙烯酸酯樹脂包含自具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯單體衍生的第一重複單元、和自具有選自由羥基、羧基和含氮官能基所組成群組中之一或多個反應性官能基的可交聯單體衍生的第二重複單元，和

基於該第二重複單元總重，20至95重量%的該第二重複單元的側鏈包含光反應性官能基。

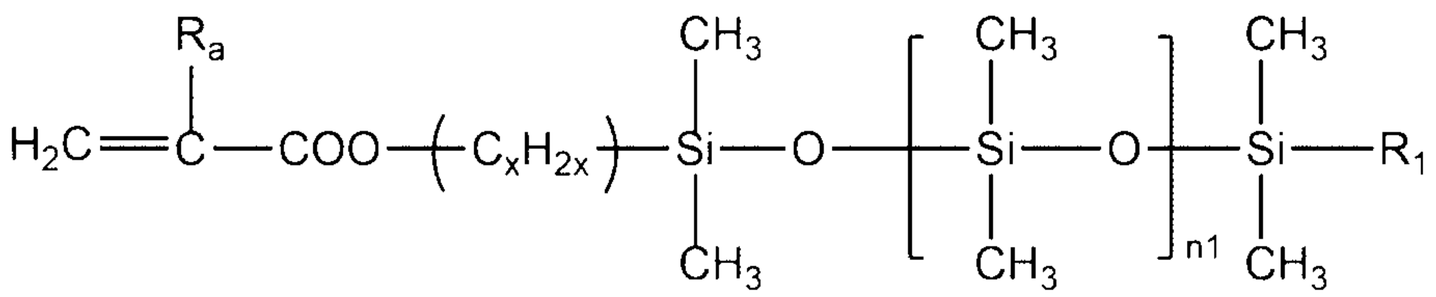
【第2項】

如請求項1之黏著劑組成物，其中該光反應性官能基是乙烯基、烯丙基、或(甲基)丙烯醯基。

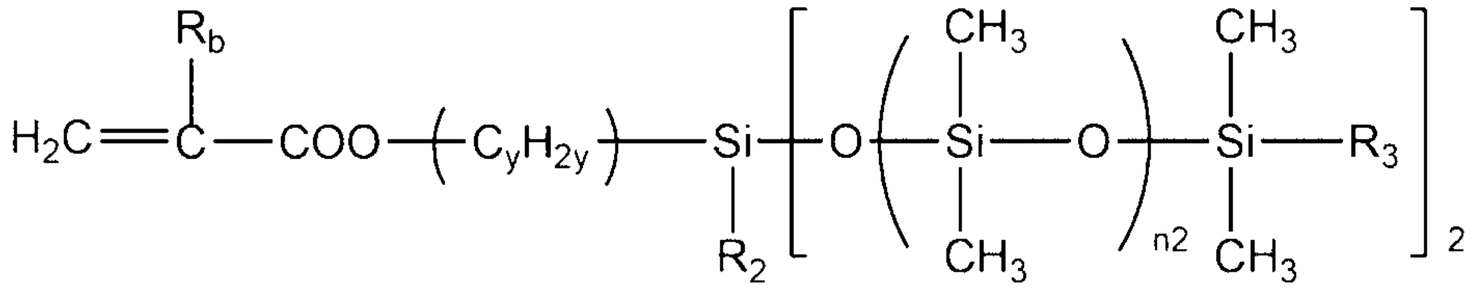
【第3項】

如請求項1之黏著劑組成物，其中該具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯單體包含至少一種藉以下化學式2a至2d表示的聚矽氧(甲基)丙烯酸酯：

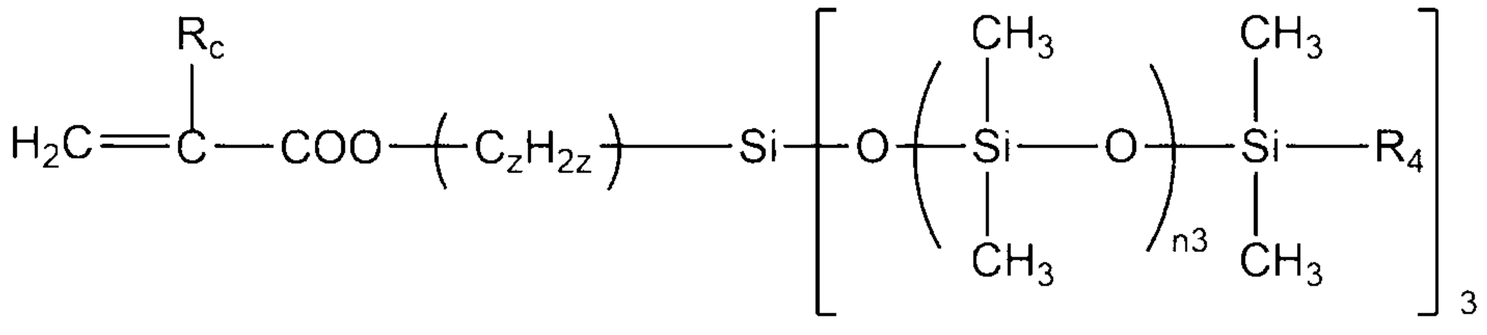
[化學式2a]



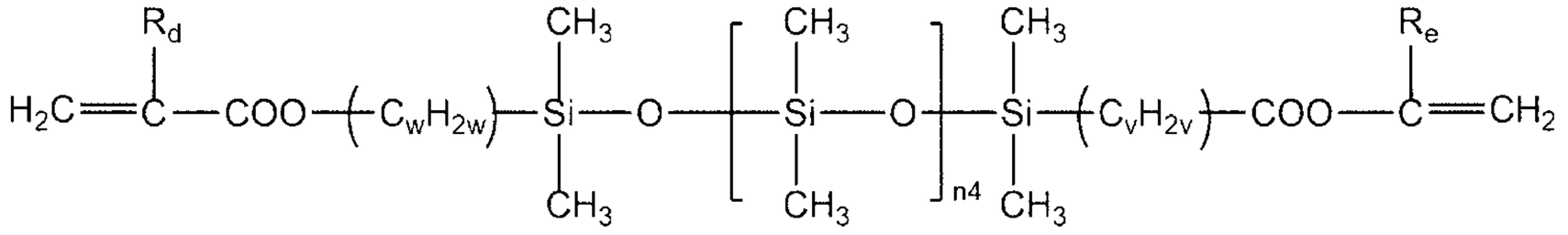
[化學式2b]



[化學式2c]



[化學式2d]



在化學式2a至2d中，

R_1至R_4各自獨立地為氫原子、或C1-10烷基，

R_a至R_e各自獨立地為氫或甲基，

x、y、z、w和v各自獨立地為1至3的整數，和

n1至n4各自獨立地為1至200的整數。

【第4項】

如請求項1之黏著劑組成物，其中具有選自由羥基、羧基和含氮官能基所組成群組中之一或多個反應性官能基的該可交聯單體包含選自由(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)

丙烯酸6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸8-羥基辛酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙二醇酯、(甲基)丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、(甲基)丙烯腈、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己內醯胺、和3-(N-甲基胺基丙基)甲基丙烯醯胺所組成群組中之一或多者。

【第5項】

如請求項1之黏著劑組成物，其中基於具有矽系官能基和光反應性官能基的該(甲基)丙烯酸酯樹脂之總重，該第一重複單元的含量是10至90重量%。

【第6項】

如請求項1之黏著劑組成物，其中具有矽系官能基和光反應性官能基的該(甲基)丙烯酸酯樹脂另外包含自具有C1-C12烷基的(甲基)丙烯酸酯系化合物衍生之第三重複單元。

【第7項】

如請求項1之黏著劑組成物，其中基於該樹脂總重，具有矽系官能基和光反應性官能基的該(甲基)丙烯酸酯樹脂包含：

20至40重量%之自具有矽系官能基的(甲基)丙烯酸酯單體衍生的該第一重複單元，

20至40重量%之自具有選自由羥基、羧基和含氮官能基所組成群組中之一或多個反應性官能基的可交聯單體衍

生的該第二重複單元，和

40至60重量%之自具有C1-C12烷基的(甲基)丙烯酸酯系化合物衍生之該第三重複單元，及

基於該第二重複單元總重，70至95重量%的該第二重複單元的側鏈包含光反應性官能基。

【第8項】

如請求項1之黏著劑組成物，其中具有矽系官能基和光反應性官能基的該(甲基)丙烯酸酯樹脂具有50,000 g/mol至2,000,000 g/mol的重量平均分子量，和-100℃至-5℃的玻璃轉變溫度。

【第9項】

如請求項1之黏著劑組成物，其中該(b)光引發劑係選自由噻噸酮(thioxanthone)、2-氯噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、異丙基噻噸酮、2,4-二氯噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮、癸基噻噸酮、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-N-沫啉基丙-1-酮、氧基-苯基-乙酸2-[2-酮基-2-苯基-乙醯氧基-乙氧基]-乙酯、氧基-苯基-乙酸2-[2-羥基-乙氧基]-乙酯、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-N-沫啉基苯基)-丁-1-酮、和2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-膦氧化物所組成群組中之一或多者。

【第10項】

如請求項1之黏著劑組成物，其中該(c)多官能性交聯劑包含選自由異氰酸酯化合物、吖啶化合物、環氧基化合

物、和金屬鉗合劑化合物所組成之群組中之一或多種化合物。

【第11項】

如請求項1之黏著劑組成物，其中基於100重量份的該(a)黏合劑樹脂，該組成物包含0.1至40重量份的該(b)光引發劑、和0.01至30重量份的該(c)多官能性交聯劑。

【第12項】

如請求項1之黏著劑組成物，其另外包含三級胺化合物。

【第13項】

如請求項12之黏著劑組成物，其中該三級胺化合物係選自由對-二甲胺基苯甲酸乙酯、對-二甲胺基苯甲酸甲酯、對-二甲胺基苯甲酸2-乙基己酯、對-二甲胺基苯甲酸辛酯、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、N,N-二(羥基乙基)-對-甲苯胺、和其混合物所組成群組，且基於100重量份的該光引發劑，該三級胺化合物的含量為100至2000重量份。

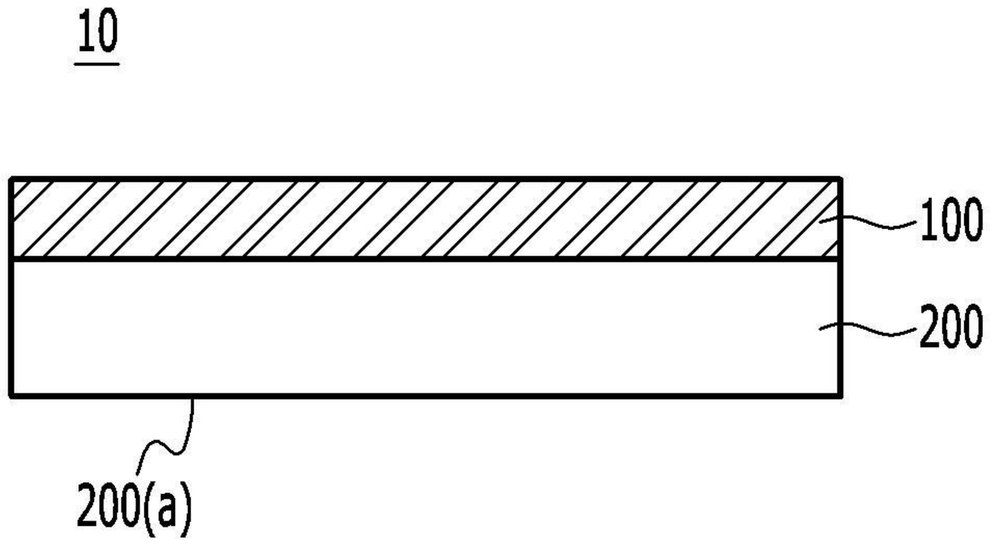
【第14項】

一種用於暫時固定的黏著片，其包含：

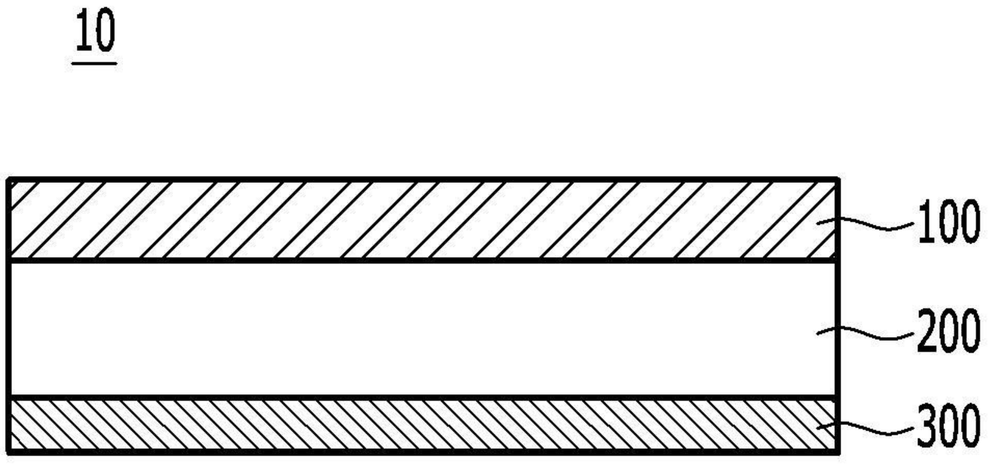
底膜、和黏著劑層，

其中該黏著劑層包含如請求項1之黏著劑組成物。

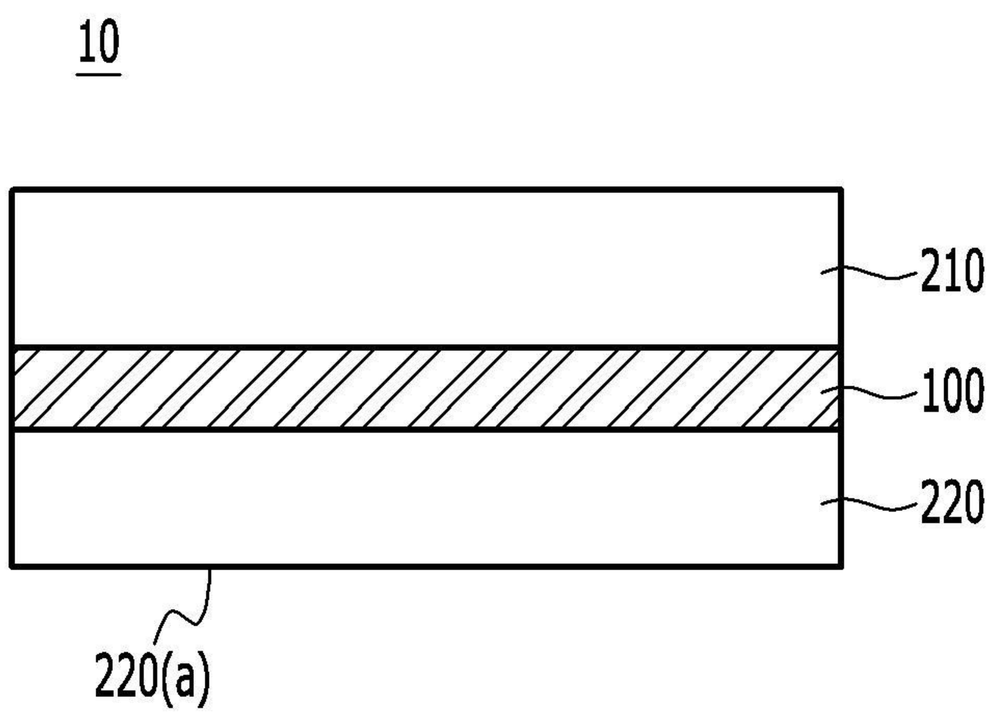
【發明圖式】



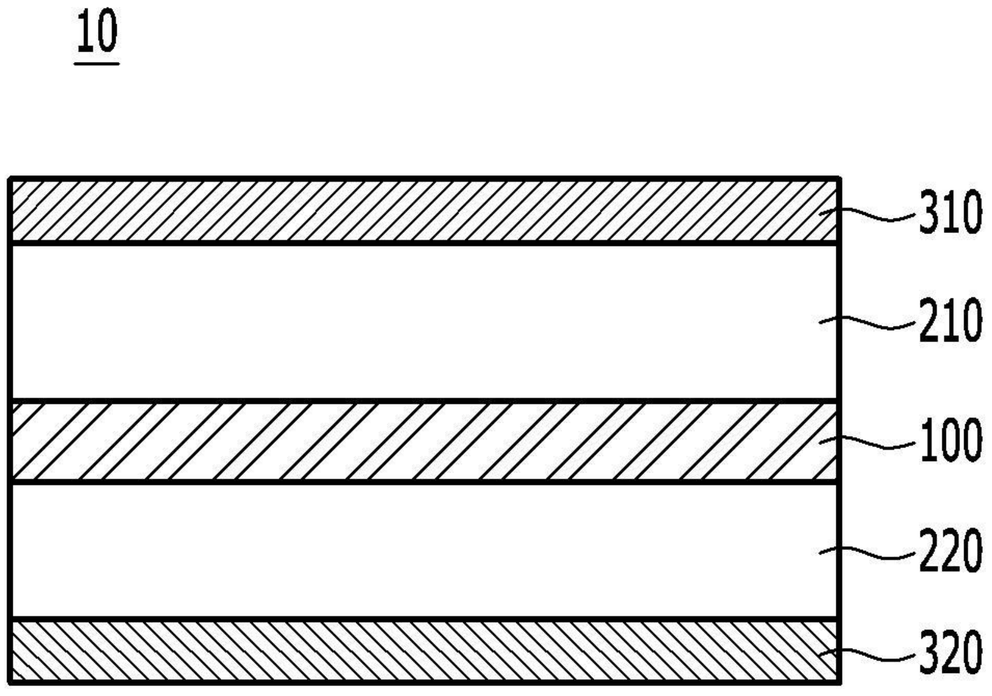
【圖 1a】



【圖 1b】



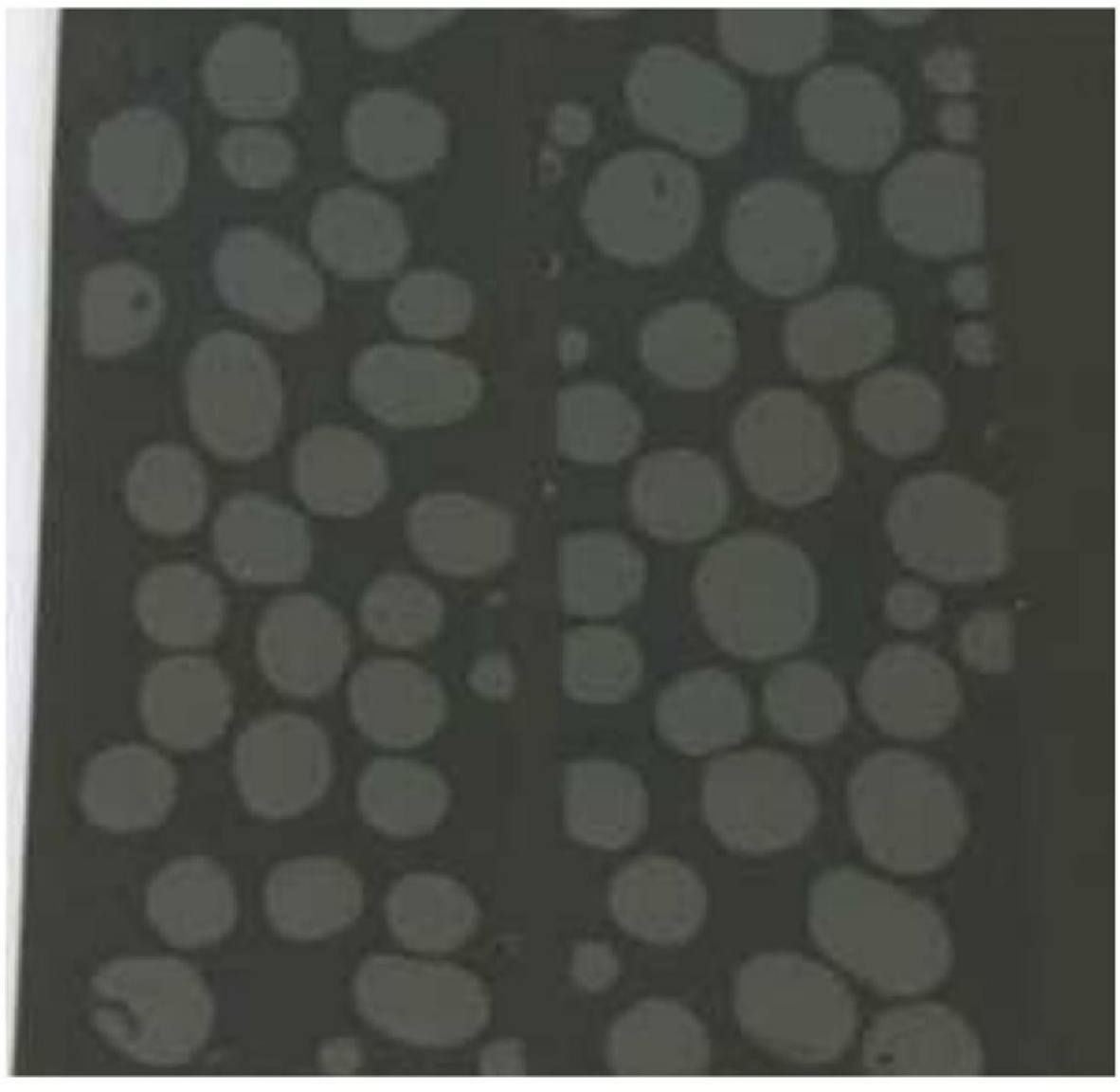
【圖 2a】



【圖 2b】



【圖 3】



【圖 4】