



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102399504 B

(45) 授权公告日 2014.07.23

(21) 申请号 201110276119.8

最后一段至第 21 页第一段 .

(22) 申请日 2011.09.15

US 5961766 A, 1999.10.05, 说明书第 4 栏第  
44 行 .

(30) 优先权数据

2010-207827 2010.09.16 JP

审查员 张志良

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 生岛伸祐 土生刚志 浅井文辉

大山高辉 鸟居忠雄 龟井胜利

加藤有树 高桥智一

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所（普通合伙） 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C09J 7/02(2006.01)

C09J 123/14(2006.01)

H01L 21/304(2006.01)

H01L 21/683(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101560274 A, 2009.10.21, 说明书第 7 页

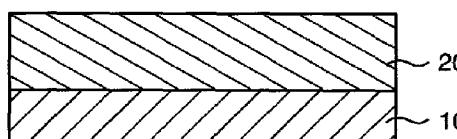
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

压敏粘合带

(57) 摘要

本发明涉及压敏粘合带。根据本发明的实施方案的压敏粘合带包括，压敏粘合剂层；和基材层，其中：所述压敏粘合剂层包含使用茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物，所述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的重均分子量( $M_w$ )为 200,000 以上和分子量分布( $M_w/M_n$ )为 2 以下；和所述基材层包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。



1. 一种压敏粘合带,其包括:

压敏粘合剂层;和

基材层,其中:

所述压敏粘合剂层包含通过使用茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物,所述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的重均分子量Mw为200,000以上和分子量分布Mw/Mn为2以下;和

所述基材层包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

2. 根据权利要求1所述的压敏粘合带,其中所述压敏粘合剂层基本上不含F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

3. 根据权利要求1所述的压敏粘合带,其中所述丙烯-(1-丁烯)共聚物中源于1-丁烯的构成单元的含量为1mol%至15mol%。

4. 根据权利要求1所述的压敏粘合带,其通过将压敏粘合剂层形成材料和基材层形成材料共挤出成型来获得。

5. 根据权利要求4所述的压敏粘合带,其中所述压敏粘合剂层形成材料和基材层形成材料在温度为180℃、剪切速率为100sec<sup>-1</sup>下的剪切粘度的差“压敏粘合剂层形成材料-基材层形成材料”为-100Pa·s至550Pa·s。

6. 根据权利要求1所述的压敏粘合带,其中所述压敏粘合带用于加工半导体晶片。

7. 根据权利要求1所述的压敏粘合带,其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物在190℃和2.16kgf下的熔体流动速率为2g/10min至20g/10min。

## 压敏粘合带

[0001] 本申请要求对 2010 年 9 月 16 日提交的日本专利申请 2010-207827 在 35U. S. C 第 119 条下的优先权,在此引入以作参考。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及压敏粘合带。

### 背景技术

[0003] 将由硅、镓或砷形成的半导体晶片生产为大直径产品,并在其正面形成图案。然后,研磨背面以减少晶片的厚度至通常约 100 至 600  $\mu\text{m}$ ,并将晶片切断并分成元件片(切割),随后进行安装步骤。

[0004] 在研磨半导体晶片背面的步骤中(背面研磨步骤),使用压敏粘合带以保护半导体晶片的图案表面。在背面研磨步骤后通常剥离所述压敏粘合带。用于此目的的压敏粘合带需要具有足够的粘着力以便在背面研磨步骤期间不剥离,但也需要具有低粘着力以便所述带在背面研磨步骤后易剥离而不使半导体晶片破损。

[0005] 通常,作为此类压敏粘合带,已使用包括涂布有压敏粘合剂的基材的压敏粘合带。例如,已提出包括压敏粘合剂层的压敏粘合带,该压敏粘合剂层通过在包含聚乙烯类树脂的基材上施涂丙烯酸类压敏粘合剂获得(WO2007/116856)。然而,此类压敏粘合带的生产需要许多步骤,如使基材形成膜的步骤和施涂压敏粘合剂溶液的步骤,因此生产所述带是昂贵的。此外,还有排出大量  $\text{CO}_2$  的问题。另外,在上述生产方法中,有必要在施涂压敏粘合剂溶液后通过干燥来去除有机溶剂,因此存在由于有机溶剂的挥发导致的环境负担的问题。

[0006] 作为解决该问题的方法,给出的方法包括进行基材形成材料和压敏粘合剂形成材料的共挤出。然而,可进行共挤出的材料为热塑性树脂,在使用热塑性丙烯酸类树脂或热塑性苯乙烯类树脂等作为压敏粘合剂形成材料的情况下,存在的问题在于源于压敏粘合剂的杂质可能污染半导体晶片。特别地,当用于构成压敏粘合剂的树脂的聚合中产生的离子(例如,源于催化剂的离子)残留在压敏粘合剂层并污染晶片电路时,可引起如电路断开或短路的麻烦。

### 发明内容

[0007] 本发明用于解决上述常规问题,本发明的目的是提供一种对被粘物引起较少污染、粘着力和剥离性能二者优良、并通过共挤出成型来生产的压敏粘合带。

[0008] 根据本发明实施方案的压敏粘合带包括,

[0009] 压敏粘合剂层;和

[0010] 基材层,其中:

[0011] 所述压敏粘合剂层包含通过用茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物,所述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的重均分子量( $M_w$ )为 200,000 以上和分子量分布( $M_w/M_n$ )为 2 以下;和

- [0012] 所述基材层包含乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物。
- [0013] 在本发明的优选实施方案中，所述压敏粘合剂层基本上不含  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  和  $NH_4^+$ 。
- [0014] 在本发明的优选实施方案中，所述丙烯 -(1- 丁烯 ) 共聚物中源于 1- 丁烯的构成单元的含量为 1mol% 至 15mol%。
- [0015] 在本发明的优选实施方案中，所述压敏粘合带通过将压敏粘合剂层形成材料和基材层形成材料共挤出成型来获得。
- [0016] 在本发明的优选实施方案中，所述压敏粘合剂层形成材料和基材层形成材料在温度为 180°C、剪切速率为 100sec<sup>-1</sup> 下的剪切粘度的差“压敏粘合剂层形成材料 - 基材层形成材料”为 -150Pa · s 至 600Pa · s 以下。
- [0017] 在本发明的优选实施方案中，所述压敏粘合带用于加工半导体晶片。
- [0018] 根据本发明，可提供对被粘物引起较少污染，并且粘着力和剥离性能二者优良的压敏粘合带，因为所述带包括含特定共聚物的压敏粘合剂层。该压敏粘合带特别适合作为加工半导体晶片用的压敏粘合带。此外，根据本发明，可提供能够不使用有机溶剂可在较少步骤内生产的压敏粘合带，这是因为所述带是通过共挤出成型生产的。

## 附图说明

- [0019] 在附图中：
- [0020] 图 1 为根据本发明的优选实施方案的层压膜的横截面示意图。
- [0021] 图 2 为描述用作本发明的压敏粘合带的高度差追随性 (step following property) 的指标的“浮起宽度 (peeling width)”的图。

## 具体实施方式

- [0022] A. 压敏粘合带的整体构造
- [0023] 图 1 为根据本发明的优选实施方案压敏粘合带的横截面示意图。压敏粘合带 100 包括压敏粘合剂层 10 和基材层 20。所述压敏粘合剂层 10 包含无定形丙烯 -(1- 丁烯 ) 共聚物。所述基材层 20 包含乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物。压敏粘合带 100 中的压敏粘合剂层 10 和基材层 20 优选通过共挤出成型来形成。
- [0024] 所述压敏粘合带 100 的厚度优选为 90 μm 至 285 μm，更优选 105 μm 至 225 μm，特别优选 130 μm 至 205 μm。
- [0025] 所述压敏粘合剂层 10 的厚度优选为 20 μm 至 100 μm，更优选 30 μm 至 65 μm。
- [0026] 所述基材层 20 的厚度优选为 30 μm 至 185 μm，更优选 65 μm 至 175 μm。
- [0027] 本发明的压敏粘合带可进一步包括任何其它适合的层。其它层的实例包括表面层，其设置于基材层的与压敏粘合剂层相对的一侧，并可对压敏粘合带赋予耐热性。
- [0028] 本发明的压敏粘合带的粘着力优选为 0.3N/20mm 至 3.0N/20mm，更优选 0.4N/20mm 至 2.5N/20mm，特别优选 0.4N/20mm 至 2.0N/20mm，该粘着力是使用半导体镜面晶片（由硅制成）作为试验板，根据 JIS Z 0237(2000) 的方法（粘附条件：旋转 2kg 的辊一圈，剥离速度：300mm/min，剥离角：180°），在 50°C 下老化两天后进行测量的。如果粘着力在此范围内，可获得粘着力和剥离性能二者优良的压敏粘合带，并因此，例如，在对半导体晶片的背

面研磨步骤的研磨加工期间不剥离，并能够在研磨加工后容易剥离。在本发明中，能够通过共混作为压敏粘合剂层的主要组分的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物来显示所述粘着力，并能够通过加入结晶性聚丙烯类树脂来调节。以下将详细描述压敏粘合剂层的组分。

[0029] 在将本发明的压敏粘合带粘附于4英寸的半导体晶片的镜面并在温度23°C、相对湿度50%的环境下经过1小时后剥离的情况下，在镜面上各具有0.28 μm以上粒径的颗粒数优选1颗/cm<sup>2</sup>至500颗/cm<sup>2</sup>，更优选1颗/cm<sup>2</sup>至100颗/cm<sup>2</sup>，特别优选1颗/cm<sup>2</sup>至50颗/cm<sup>2</sup>，最优选0颗/cm<sup>2</sup>至20颗/cm<sup>2</sup>。颗粒数可通过颗粒计数器(particle counter)测量。此外，在将本发明的压敏粘合带粘附于半导体晶片的镜面并在温度40°C、相对湿度50%的环境下经过1天后剥离的情况下，与压敏粘合带粘附前相比，晶片表面上碳原子的增加量(即，转移至晶片上的有机物的量)优选1原子%至45原子%，更优选1原子%至30原子%。晶片表面上的碳原子的量可通过化学分析用电子能谱(ESCA)测量。特别地，晶片表面上碳原子的增加量(即，转移至晶片上的有机物的量)通过其上未粘附压敏粘合带的半导体晶片镜面上的碳原子的量与压敏粘合带如上所述已粘附并剥离后的半导体晶片镜面上的碳原子的量之间的差来计算。作为ESCA装置，例如可使用由ULVAC-PHI, INCORPORATED(产品名“model 5400”)制造的产品。

[0030] 本说明书中，将“浮起宽度”用作压敏粘合带的高度差追随性的指标。如图2所示，术语“浮起宽度”是指，在压敏粘合带100粘附在具有高度差x的被粘物200的情况下，因为压敏粘合带未粘附而未接触被粘物200的部分的宽度a。粘附后即刻，相对于具有3.5 μm高度差的被粘物，本发明的压敏粘合带相对于粘附后即刻具有3.5 μm高度差的被粘物的浮起宽度优选为10 μm至200 μm，更优选20 μm至180 μm，特别优选30 μm至150 μm。具有这样范围的浮起宽度的压敏粘合带可对具有凹凸的被粘物(例如，半导体晶片图案的凹凸)追随性良好，并在本发明的压敏粘合带用于加工半导体晶片的情况下，可防止在背面研磨步骤中研磨水侵入半导体晶片和压敏粘合带之间的界面。

[0031] 在本发明的压敏粘合带粘附于半导体镜面晶片(由硅制成)的情况下，从粘附后即刻至经过24小时后，相对于30 μm的高度差，浮起宽度的增加优选40%以下，更优选20%以下，特别优选10%以下。显示这样浮起宽度增加的压敏粘合带，即，随粘合时间显示小量变化的压敏粘合带的储存稳定性和生产中的加工稳定性优良，例如，在半导体晶片的生产中，随着时间的加工中产品几乎不产生带剥离部分。

[0032] 当受隔离膜保护时可提供本发明的压敏粘合带。本发明的压敏粘合带在受隔离膜保护的状态下可缠绕成辊形。所述隔离膜具有在本发明的压敏粘合带进入实际使用前作为保护所述带的保护材料的功能。隔离膜的实例包括表面涂布有脱模剂如有机硅类脱模剂、氟类脱模剂和长链烷基丙烯酸酯类脱模剂的塑料膜(例如，聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚乙烯或聚丙烯)、无纺布和纸。

[0033] 在例如本发明的压敏粘合带未受隔离膜保护的情况下，与所述带的压敏粘合剂层相对一侧的最外层可进行背面处理。所述背面处理可以用例如脱模剂进行，所述脱模剂如有机硅类脱模剂或长链烷基丙烯酸酯类脱模剂。当本发明的压敏粘合带进行背面处理时，可将带缠绕成辊形。

#### [0034] B. 压敏粘合剂层

[0035] 上述压敏粘合剂层包含无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物。如果使用该压敏粘合剂

层,可在不使用有机溶剂下,通过在较少步骤内与基材层共挤出成型生产所述压敏粘合带。应注意,本文使用的术语“无定形”是指与结晶材料不同、不具有明确熔点的性质。

[0036] 上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物可通过使用茂金属催化剂聚合丙烯和1-丁烯来获得。更特别地,无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物可通过进行例如以下步骤来获得:通过使用茂金属催化剂聚合丙烯和1-丁烯的聚合步骤;及随后的后处理步骤,如去除催化剂残余物的步骤和去除异物的步骤。无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物以例如粉末或颗粒的形式通过该步骤获得。茂金属催化剂的实例包括含茂金属化合物和铝氧烷(aluminoxane)的茂金属均一混合催化剂,和含有在颗粒载体上承载的茂金属化合物的茂金属承载催化剂。

[0037] 通过使用如上所述的茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物具有窄的分子量分布。特别地,上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的分子量分布( $M_w/M_n$ )为2以下,优选1.1至2,更优选1.2至1.9。具有窄的分子量分布的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物包含少量低分子量组分。因此,当使用该无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物时,可获得能够通过共混低分子量组分防止被粘物污染的压敏粘合带。该压敏粘合带例如适用于加工半导体晶片。

[0038] 源于上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的丙烯的构成单元的含量优选为80mol%至99mol%,更优选85mol%至99mol%,特别优选90mol%至99mol%。

[0039] 源于上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的1-丁烯的构成单元的含量优选为1mol%至15mol%,更优选1mol%至10mol%。如果该含量在此范围内,可获得其中韧性和柔性之间的平衡优良,且其中上述浮起宽度小的压敏粘合带。

[0040] 上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物可为嵌段共聚物或无规共聚物。

[0041] 上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的重均分子量( $M_w$ )为200,000以上,优选200,000至500,000,更优选200,000至300,000。如果所述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的重均分子量( $M_w$ )在此范围内,则可获得包含少量低分子量组分的压敏粘合带,并且该压敏粘合带与普通苯乙烯类热塑性树脂和丙烯酸类热塑性树脂( $M_w$ :100,000以下)相比,能防止被粘物的污染。进一步可在共挤出成型中无加工不良地形成压敏粘合剂层,并提供适当的粘着力。

[0042] 上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物在230°C和2.16kgf下的熔体流动速率(melt flow rate)优选为1g/10min至50g/10min,更优选5g/10min至30g/10min,特别优选5g/10min至20g/10min。如果无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物的熔体流动速率在此范围内,可通过无加工不良地共挤出成型来形成具有均一厚度的压敏粘合剂层。熔体流动速率可通过根据JIS K 7210的方法测量。

[0043] 只要本发明的效果不受影响,上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物也可包括源自其它单体的构成单元。其它单体的实例包括 $\alpha$ -烯烃如乙烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯和3-甲基-1-戊烯。

[0044] 优选地,上述压敏粘合剂层基本上不含F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,因为可防止被粘物受该类离子的污染。例如,在包含该压敏粘合剂层的压敏粘合带用于加工半导体晶片的情况下,不发生电路的断开或短路等。不含上述离子的压敏粘合剂层可通过例如使用如上所述的茂金属催化剂对压敏粘合剂层中的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物进行溶液聚合来获得。在使用茂金属催化剂的溶液聚合中,无定形丙

烯-(1-丁烯)共聚物可通过使用不同于聚合中使用的溶剂的不良溶剂(poor solvent)重复沉淀和离析(再沉淀)来纯化，并因此可获得不含上述离子的压敏粘合剂层。应注意，在本说明书中，语句“基本上不含F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>”的意思是离子的浓度(由标准离子色谱分析(例如，使用由DIONEX制造，产品名为“DX-320”或“DX-500”的装置的离子色谱分析)测量)低于检出极限。特别地，所述语句的意思是1g压敏粘合剂层包含F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和K<sup>+</sup>各0.49μg以下，Li<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>各0.20μg以下，Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>各0.97μg以下和NH<sup>4+</sup>0.5μg以下。

[0045] 上述压敏粘合剂层的贮能弹性模量(G')优选为0.5×10<sup>6</sup>Pa至1.0×10<sup>8</sup>Pa，更优选0.8×10<sup>6</sup>Pa至3.0×10<sup>7</sup>Pa。如果上述压敏粘合剂层的贮能弹性模量(G')在此范围内，可获得对在其表面上具有凹凸的被粘物具有充分粘着力和适当剥离性能二者的压敏粘合带。此外，在包括上述具有该贮能弹性模量(G')的压敏粘合剂层的压敏粘合带用于加工半导体晶片的情况下，所述带在背面晶片的研磨中可有助于实现优良的研磨精度。应注意，本发明中的贮能弹性模量(G')可通过动态粘弹谱测量来测量。

[0046] 上述压敏粘合剂层可包含结晶性聚丙烯类树脂来调节压敏粘合剂层的粘着力(最终是上述压敏粘合带的粘着力)和上述贮能弹性模量。当压敏粘合剂层包含结晶性聚丙烯类树脂时，可降低上述粘着力并增加上述贮能弹性模量。结晶性聚丙烯类树脂的含量可根据期望的粘着力和贮能弹性模量调节至任何适当比例。相对于上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物和结晶性聚丙烯类树脂的总重量，结晶性聚丙烯类树脂的含量优选为0重量%至50重量%，更优选0重量%至40重量%，特别优选0重量%至30重量%。

[0047] 上述结晶性聚丙烯类树脂可为均聚丙烯或通过共聚丙烯和与丙烯可共聚的单体获得的共聚物。与丙烯可共聚的单体的实例包括α-烯烃如乙烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯和3-甲基-1-戊烯。

[0048] 上述结晶性聚丙烯类树脂优选如上述无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物一样通过使用茂金属催化剂聚合来获得。如果使用如上所述获得的结晶性聚丙烯类树脂，可防止由于低分子量组分的渗出引起的被粘物的污染。

[0049] 上述结晶性聚丙烯类树脂的结晶度优选为10%以上，更优选20%以上。结晶度可典型地通过差示扫描量热法(DSC)或X射线衍射来测定。

[0050] 上述压敏粘合剂层可进一步包含任何其它组分，只要不损害本发明的效果即可。其它组分的实例包括抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、热稳定剂和抗静电剂。其它组分的类型和用量可根据目的适当地选择。

[0051] C. 基材层

[0052] 上述基材层包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0053] 上述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的重均分子量(M<sub>w</sub>)优选为10,000至200,000，更优选30,000至190,000。如果乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的重均分子量(M<sub>w</sub>)在此范围内，可在共挤出成型中无加工不良地形成基材层。

[0054] 上述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物在190℃和2.16kgf下的熔体流动速率优选为2g/10min至20g/10min，更优选5g/10min至15g/10min，特别优选7g/10min至12g/10min。如果乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的熔体流动速率在此范围内，可通过共挤出成型无加工不良地形成基材层。

[0055] 上述基材层可进一步包含任何其它组分,只要不影响本发明的效果。其它组分的实例包括如在上述B部分所述的那些可包含于压敏粘合剂层中的组分相同的组分。

[0056] D. 生产压敏粘合带的方法

[0057] 本发明的压敏粘合带通过对上述压敏粘合剂层和上述基材层的形成材料的共挤出成型来生产。所述共挤出成型使能够在不使用有机溶剂的较少步骤中,生产具有在层间良好的粘着力的压敏粘合带。

[0058] 在上述共挤出成型中,上述压敏粘合剂层和上述基材层的形成材料可为通过任何适合的方法混合上述各层的组分获得的材料。

[0059] 上述共挤出成型的特定方法为,例如,包括以下的方法:各自供给压敏粘合剂层形成材料和基材层形成材料至不同的挤出机,其中至少两个挤出机与模头相连;熔融并挤出材料;通过接触辊成型(touch-roll molding)方法收集所得产物来成型层压体。在挤出中,形成材料的合流部分优选邻近模头的出口(模头滑片(die slips))。这是因为该结构能防止模头中形成材料的合流不良。因此,作为上述模头,优选使用多支管系统(multi-manifold-system)模头。应注意,引起合流不良的情况是不优选的,原因是发生由无规合流导致的外观缺陷,特别是挤出的压敏粘合剂层和基材层间波状外观凹凸。进一步,合流不良由例如模头中不同形成材料间大的流动性(熔融粘度)的差异和在各层形成材料间大的剪切速率的差异引起。因此,如果使用多支管系统,与其它系统(例如,进料组合系统(feed-block-system))相比可广泛选择流动性上具有差异的不同材料。用于熔融形成材料的挤出机的螺杆类型可各自为单轴或双轴。作为挤出机,可使用三个以上。在使用三个以上挤出机的情况下,可进一步供给另一层的形成材料。此外,在使用三个以上挤出机生产两层结构(基材层+压敏粘合剂层)的压敏粘合带的情况下,可向两个以上邻近挤出机供给相同的形成材料。例如,在使用三个挤出机的情况下,可向两个邻近挤出机供给相同的形成材料。

[0060] 上述共挤出成型中的成型温度优选160°C至220°C,更优选170°C至200°C。如果温度在此范围内,可实现优良的成型稳定性。

[0061] 上述压敏粘合剂层形成材料和上述基材层形成材料间在180°C的温度,剪切速率 $100\text{sec}^{-1}$ 下的剪切粘度的差(压敏粘合剂层形成材料-基材层形成材料)优选为-150Pa·s至600Pa·s以下,更优选-100Pa·s至550Pa·s,特别优选-50Pa·s至500Pa·s。如果该差在此范围内,由于上述压敏粘合剂层形成材料和基材层形成材料在模具中的流动性相似,可防止合流不良。应注意,剪切粘度可通过双毛细管拉伸流变仪(twin capillary extensional rheometer)来测量。

[0062] [实施例]

[0063] 以下将通过实施例的方式具体描述本发明。然而,本发明决不受限于这些实施例。应注意,在实施例等中,试验和评价方法为如下所述,并且术语“份”是指“重量份”。

[0064] [实施例1]

[0065] 将用茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物(由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造,商品名“Tafseren H5002”:源于丙烯的构成单元:90mol% / 源于1-丁烯的构成单元:10mol%, Mw = 230,000, Mw/Mn = 1.8)用作压敏粘合剂层形成材料。

[0066] 将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(由DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS制造,产品名

“Evaflex P-1007”）用作基材层形成材料。

[0067] 将上述压敏粘合剂层形成材料（100份）和基材层形成材料（100份）分别进给入挤出机以进行T模熔融-共挤出（挤出机：由GM ENGINEERING, Inc.制造，产品名“GM30-28”/T模：进料组合系统；挤出温度：180°C），层压熔融态树脂和输送至接触辊成型部的Si涂布PET隔离膜（由Mitsubishi Chemical Corporation制造，产品名“Diafoil MRF”：38μm），随后冷却，由此获得包括厚度为30μm的压敏粘合剂层和厚度为100μm的基材层的压敏粘合带。应注意，各层的厚度受T模的出口形状控制。

[0068] [实施例2]

[0069] 除了压敏粘合剂层的厚度改为45μm和基材层的厚度改为85μm以外，用如实施例1相同的方式获得压敏粘合带。

[0070] [实施例3]

[0071] 除了基材层的厚度改为175μm以外，用如实施例1相同的方式获得压敏粘合带。

[0072] [实施例4]

[0073] 除了压敏粘合剂层的厚度改为45μm和基材层的厚度改为160μm以外，用如实施例1相同的方式获得压敏粘合带。

[0074] [实施例5]

[0075] 将90份用茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物（由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造，商品名“Tafseren H5002”：源于丙烯的构成单元：90mol% / 源于1-丁烯的构成单元：10mol%， $M_w = 230,000$ ,  $M_w/M_n = 1.8$ ）和10份用茂金属催化剂聚合的结晶性聚丙烯类树脂（由Japan Polypropylene Corporation制造，产品名“WINTEC WFX4”， $M_w = 363,000$ ,  $M_w/M_n = 2.87$ ）的混合物用作压敏粘合剂层形成材料。

[0076] 将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（由DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS制造，产品名“Evaflex P-1007”）用作基材层形成材料。

[0077] 将上述压敏粘合剂层形成材料（100份）和基材层形成材料（100份）分别进给入挤出机以进行T模熔融-共挤出（挤出机：由GM ENGINEERING, Inc.制造，产品名“GM30-28”/T模：进料组合系统；挤出温度：180°C），层压熔融态树脂和输送至接触辊成型部的Si涂布PET隔离膜（由Mitsubishi Chemical Corporation制造，产品名“Diafoil MRF”：38μm），随后冷却，由此获得包括厚度为45μm的压敏粘合剂层和厚度为85μm的基材层的压敏粘合带。

[0078] [实施例6]

[0079] 除了基材层的厚度改为160μm以外，用如实施例5相同的方式获得压敏粘合带。

[0080] [实施例7]

[0081] 除了将压敏粘合剂层形成材料中混合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物和结晶性聚丙烯类树脂的量改为用80份无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物替代90份无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物，和用20份结晶性聚丙烯类树脂替代10份结晶性聚丙烯类树脂以外，用如实施例5相同的方式获得压敏粘合带。

[0082] [实施例8]

[0083] 除了将压敏粘合剂层形成材料中混合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物和结晶性聚丙烯类树脂的量改为用80份无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物替代90份无定形丙

烯-(1-丁烯)共聚物,和用20份结晶性聚丙烯类树脂替代10份结晶性聚丙烯类树脂,以及基材层的厚度改为160μm以外,用如实施例5相同的方式获得压敏粘合带。

[0084] [实施例9]

[0085] 将90份用茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物(由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造,商品名“Tafseren H5002”:源于丙烯的构成单元:90mol% / 源于1-丁烯的构成单元:10mol%, M<sub>w</sub> = 230,000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.8)和10份用茂金属催化剂聚合的结晶性聚丙烯类TP0树脂(由Japan Polypropylene Corporation制造,产品名“WELNEX RFG4VA”)的混合物用作压敏粘合剂层形成材料。

[0086] 将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(由DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS制造,产品名“Evaflex P-1007”)用作基材层形成材料。

[0087] 将上述压敏粘合剂层形成材料(100份)和基材层形成材料(100份)分别进给入挤出机以进行T模熔融-共挤出(挤出机:由GM ENGINEERING, Inc.制造,产品名“GM30-28”/T模:进料组合系统;挤出温度:180°C),层压熔融态树脂和输送至接触辊成型部的Si涂布PET隔离膜(由Mitsubishi Chemical Corporation制造,产品名“Diafoil MRF”:38μm),随后冷却,由此获得包括厚度为45μm的压敏粘合剂层和厚度为85μm的基材层的压敏粘合带。

[0088] [实施例10]

[0089] 除了基材层的厚度改为160μm以外,用如实施例9相同的方式获得压敏粘合带。

[0090] [实施例11]

[0091] 除了压敏粘合剂层形成材料中混合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物和结晶性聚丙烯类TP0树脂的量改为用80份无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物替代90份无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物,和用20份结晶性聚丙烯类TP0树脂替代10份结晶性聚丙烯类TP0树脂以外,用如实施例9相同的方式获得压敏粘合带。

[0092] [实施例12]

[0093] 除了压敏粘合剂层形成材料中混合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物和结晶性聚丙烯类TP0树脂的量改为用80份无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物替代90份无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物,和用20份结晶性聚丙烯类TP0树脂替代10份结晶性聚丙烯类TP0树脂,以及基材层的厚度改为160μm以外,用如实施例9相同的方式获得压敏粘合带。

[0094] [比较例1]

[0095] 除了用热塑性丙烯酸类聚合物(由Kuraray Co., Ltd.制造,产品名“LA2140e”:M<sub>w</sub> = 74,000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.3)替代用茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物以外,用如实施例1相同的方式获得压敏粘合带。

[0096] [比较例2]

[0097] 除了用热塑性丙烯酸类聚合物(由Kuraray Co., Ltd.制造,产品名“LA 2250”:M<sub>w</sub> = 64,000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.1)替代用茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物以外,用如实施例1相同的方式获得压敏粘合带。

[0098] [参考例1]

[0099] 将80份用茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物(由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造,产品名“Tafseren H5002”:源于丙烯的构成单元:90mol% / 源

于 1- 丁烯的构成单元 :10mol %, M<sub>w</sub> = 230,000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.8) 和 20 份用齐格勒 - 纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂聚合的结晶性聚丙烯类树脂 (由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造, 产品名“NOBLEN FL331G5”) 的混合物用作压敏粘合剂层形成材料。

[0100] 将乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 (由 DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS 制造, 产品名“Evaflex P-1007”) 用作基材层形成材料。

[0101] 将上述压敏粘合剂层形成材料 (100 份) 和基材层形成材料 (100 份) 分别进给入挤出机以进行 T 模熔融 - 共挤出 (温度 :180°C), 层压熔融态树脂和输送至接触辊成型部的 Si 涂布 PET 隔离膜 (由 Mitsubishi Chemical Corporation 制造, 产品名“Diafoil MRF”: 38 μm), 随后冷却, 由此获得包括厚度为 30 μm 的压敏粘合剂层和厚度为 100 μm 的基材层的压敏粘合带。

[0102] [评价]

[0103] 用于实施例和比较例中的压敏粘合剂层形成材料和基材层形成材料的剪切粘度通过下述方法评价。表 1 示出结果。

[0104] (1) 剪切粘度

[0105] 将树脂填充至调温至 180°C 的、设有机筒 (barrel) 和模具的双毛细管拉伸流变仪 (由 RO SAND Precision Ltd. 制造 :RH7-2 双毛细管流变仪)。用包括主模具 (直径 :2mm, 长度 :20mm) 和次模具 (直径 :2mm, 长度 :1mm 以下) 的装置, 在预设的 2 至 1,000 sec<sup>-1</sup> 的剪切速率区域下, 用白哥利校准 (Bagley correction) 进行测量, 以建立剪切速率 - 剪切粘度曲线。将剪切速率为 100 sec<sup>-1</sup> 的树脂粘度 (Pa · s) 定义为剪切粘度。

[0106] 实施例和比较例中获得的压敏粘合带进行以下评价。表 1 示出结果。

[0107] (2) 粘着力 (剥离速度 :300mm/min)

[0108] 将所得压敏粘合带在 50°C 下老化两天, 并各自在 4- 英寸的半导体晶片 (由硅制成) 的镜面上, 通过根据 JIS Z 0237(2000) 的方法 (粘附条件 :旋转 2kg 的辊一圈, 剥离速度 :300mm/min, 剥离角 :180°) 测量其粘着力。

[0109] (3) 污染性能

[0110] 将压敏粘合带各自粘附于 4 英寸的半导体晶片的镜面上, 并在温度 23°C, 相对湿度 50% 的环境下经过 1 小时后剥离, 测量镜面上具有 0.28 μm 以上粒径的颗粒数。用颗粒计数器 (由 KLA-Tencor Corporation 制造, 产品名“SURFSCAN 6200”) 测量颗粒数。

[0111] 实施例和比较例中形成的压敏粘合剂层中离子的量通过以下方法测量。表 1 示出结果。

[0112] (4) 压敏粘合剂层中离子的量

[0113] 压敏粘合剂层中被分析物离子 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 的量通过离子色谱法测量。

[0114] 特别地, 称量放置于聚甲基戊烯 (PMP) 容器内的试验样品 (1g 压敏粘合剂形成材料), 向其中加入 50ml 纯水。随后, 用盖子将容器覆盖并置于干燥机中以在 120°C 下进行热抽提 (heat extraction) 1 小时。使用样品预处理用盒 (由 DIONEX 制造, 产品名“On Guard II RP”) 过滤抽提物, 并通过离子色谱法 (阴离子) (由 DIONEX 制造, 产品名“DX-320”) 和离子色谱法 (阳离子) (由 DIONEX 制造, 产品名“DX-500”) 对滤液进行测量。发现该测量方法的检出极限为, 相对于 1g 压敏粘合剂形成材料, F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 K<sup>+</sup> 各

0.49 μg 以下, Li<sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 各 0.20 μg 以下, Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 各 0.97 μg 以下和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.5 μg 以下。

[0115] (5) 加工性

[0116] 实施例和比较例中共挤出成型的加工性通过以下标准评价。表 1 示出结果。

[0117] × :基材层树脂和压敏粘合剂层树脂在通过包封现象来挤出压敏粘合剂树脂的熔融膜的末端上分离, 及发生由合流不良引起的如波形标记的外观缺陷。

[0118] △ :发生基材层树脂和压敏粘合剂层树脂由于合流不良引起的如波形标记的外观缺陷。

[0119] ○ :未引起上述成型缺陷。

[0120] (6) 分子量的测量

[0121] 用于各实施例和参考例 1 中的用茂金属催化剂聚合的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物(由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造, 产品名“Tafseren H5002”)、用于比较例 1 的热塑性丙烯酸类聚合物(由 Kuraray co., Ltd. 制造, 产品名“LA 2140e”)和用于比较例 2 的热塑性丙烯酸类聚合物(由 Kuraray co., Ltd. 制造, 产品名“LA2250”)各自的分子量按如下测量。即, 制备样品(1.0g/1 THF 溶液), 使其静置过夜, 用 0.45 μm 孔径的膜滤器过滤, 所得滤液在以下条件下用由 TOSOH Corporation 制造的 HLC-8120 GPC 进行测量。分子量以聚苯乙烯计算。

[0122] 柱: TSKgel Super HZM-H/HZ4000/HZ3000/HZ2000

[0123] 柱尺寸: 6.0mm 内径 (I. D.) × 150mm

[0124] 柱温度: 40°C

[0125] 洗脱液: THF

[0126] 流速: 0.6ml/min

[0127] 注入量: 20 μl

[0128] 检测器: 折光率检测器 (RI)

[0129] 同时, 将各用于实施例 5 至 8 的用茂金属催化剂聚合的结晶性聚丙烯类树脂(由 Japan Polypropylene Corporation 制造, 产品名“WINTEC WFX4”)的分子量按如下测量。即, 制备样品(0.10% (w/w) 邻二氯苯溶液), 并在 140°C 下溶解, 用 1.0 μm 孔径的烧结过滤器过滤该溶液。将所得滤液在以下条件下用 Waters 制造的凝胶渗透色谱 Alliance GPC 型 2000 进行测量。分子量以聚苯乙烯计算。

[0130] 柱: TSKgel GMH<sub>6</sub>-HT, TSKgel GMH<sub>6</sub>-HTL

[0131] 柱尺寸: 用于各类型的 7.5mm 内径 (I. D.) × 300mm 尺寸的双柱

[0132] 柱温度: 140°C

[0133] 洗脱液: 邻二氯苯

[0134] 流速: 1.0ml/min

[0135] 注入量: 0.4ml

[0136] 检测器: 折光率检测器 (RI)

[0137]

[表 1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	
基材层		P-1007	P-1007	P-1007	P-1007	P-1007	P-1007	P-1007	P-1007	P-1007	P-1007	P-1007	P-1007	
厚度 (μm)		100	85	175	160	85	160	85	160	85	160	85	160	
压敏粘合剂层		主树脂	H5002											
材料名称		添加树脂	-	-	-	WFX	WFX	WFX	WFX	WF	RFG4	RFG4	RFG4	
混合比(主树脂/添加树脂=重量% /重量%)		-	-	-	-	4	4	4	4	VA	VA	VA	VA	
厚度 (μm)		30	45	30	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
剪切粘度 (Pa·s) 在 100 (1/s) 条件下		370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	
压敏粘合剂层 B		730	730	730	730	800	800	850	850	810	810	840	840	
剪切粘度的差(B-A)		360	360	360	360	430	430	480	480	440	440	470	470	
剪切粘度 (Pa·s) 在 100 (1/s) 条件下		粘着力 (N/20 mm)	1.09	1.36	1.1	1.22	0.65	0.67	0.52	0.55	0.7	0.68	0.52	0.54
污染性能(颗粒数)(颗粒/cm <sup>2</sup> )		3.55	3.76	12.8	12.7	4.5	11.9	4.8	11.6	5.5	13.1	5.3	12.8	
评价		离子量 离子种类：检出的离子量(示出检出的离子种类和检出的离子量。在全部目标离子的量小于检出极限的情况下，结果以“-”示出)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
加工性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

		比较例 1	比较例 2	参考例 1
基材层	材料名称 厚度(μm)	P-1007 100	P-1007 100	P-1007 100
压敏粘合剂层	材料名称 主树脂 添加树脂 混合比(主树脂:添加树脂=重量%:重量%)	LA2140e - 100/0	LA2250 - 100/0	H5002 FL331G5 80/20
剪切粘度	厚度(μm) 基材层 A (Pa·s) 在 100 (1/s) 条件下 压敏粘合剂层 B (Pa·s) 在 100 (1/s) 条件下 剪切粘度的差 (B-A) (Pa·s) 在 100 (1/s) 条件下	30 370 243 -127 1.99 66.6	30 370 394 24 0.61 98.7	30 370 394 490 0.35 101
评价	污染性能(颗粒数)(颗粒/cm <sup>2</sup> ) 离子量 离子种类: 检出的离子量(示出检出的 离子种类和检出的离子量。在全部目标离子的 量小于检出极限的情况下, 结果以“-”示出) 加工性	Cl <sup>-</sup> : 2.3 Li <sup>+</sup> : 0.7 ○	○ ○	Cl <sup>-</sup> : 1.3 Ca <sup>2+</sup> : 1.6 ○

[0138]

[0139] 如实施例可知, 根据本发明, 可提供压敏粘合带, 由于所述带包括用茂金属催化剂聚合的特定的无定形丙烯-(1-丁烯)共聚物, 所以所述压敏粘合带对被粘物造成较低污

染，并在粘着力和剥离性能两方面优良。

[0140] 此外，通过适当地控制基材层和压敏粘合剂层的剪切粘度，即使使用比多支管系统 T 模的成型性差的进料组合系统 T 模，实施例中获得的压敏粘合带仍具有优良的加工性。

[0141] 本发明的压敏粘合带可适当地用于，例如，在生产半导体设备时工件（如半导体晶片）的保护。

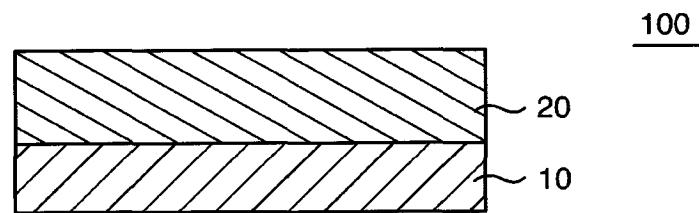


图 1

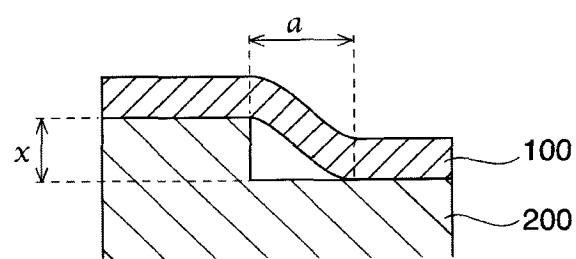


图 2