

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95139566

※申請日期：95年10月26日

※IPC 分類：C01J 13/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文)

接著劑組合物及接著薄膜

C01J 7/02 (2006.01)

B24B37/04 (2006.01)

H01L 31/01 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商·東京應化工業股份有限公司

Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.

代表人：(中文/英文)

中村洋一

NAKAMURA, YOICHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子 150 番地

150, Nakamaruko, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-0012, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 三隅浩一/MISUMI, KOICHI

2. 宮城賢/MIYAGI, KEN

3. 宮成淳/MIYANARI, ATSUSHI

4. 稻尾吉浩/INAO, YOSHIHIRO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本/JAPAN
2. 日本/JAPAN
3. 日本/JAPAN
4. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2005年10月28日；2005-315282

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1. 日本/JAPAN
2. 日本/JAPAN
3. 日本/JAPAN
4. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2005年10月28日；2005-315282

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種接著劑組合物，特別是有關於一種在對半導體晶圓等的半導體製品或光學系製品等進行磨削等的精密加工製程時，暫時地將薄片或保護基板等固定在製品上，用以保持及保護製品之接著劑組合物及接著薄膜。

【先前技術】

以往，在光學產業和半導體產業等之中，將透鏡等的光學零件或半導體晶圓等的半導體製品進行精密加工時，為了保護製品的表面或防止破損，會使用黏著片。例如在半導體晶片的製程中，藉由將高純度矽單結晶等切割作為晶圓後，在晶圓表面蝕刻形成 IC 等規定電路圖案來構成積體電路，然後使用磨削機磨削所得到的半導體晶圓的背面，來使半導體晶圓的厚度薄至 100~600 微米左右，將磨削至規定厚度後的半導體晶圓切割而作成晶片化，來製造半導體晶片。

前述半導體晶片的製造，因為半導體晶圓本身厚度薄且脆，而且電路圖案具有凹凸，在磨削製程或往切割製程搬運時，受到外力時容易破損。又，在研磨加工製程中，為了除去所產生的研磨屑、或除去研磨所產生的熱，係使用精製水一邊洗滌半導體晶圓背面一邊進行磨削處理，此時必須防止洗滌水等污染電路圖案面。因此，為了保護半

導體晶圓的電路圖案面，同時防止半導體晶圓破損，在電路圖案面黏貼加工用黏著片而進行磨削作業。又，切割時係在晶圓背面側貼上保護片，使晶圓在接著固定狀態下進行切割，然後使用針狀物從薄膜基材側將所得到的晶片往上頂而拾取，再將其固定在晶片鉚墊(die pad)上。

作為此種精密加工用黏著片，已知有例如在聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)等的基材片，設置由接著劑組合物所形成的黏著劑層而成之物(例如，專利文獻 1、專利文獻 2、專利文獻 3)。

又，有揭示一種結構(專利文獻 4)，用以代替保護膠帶，該結構係使用在氮化鋁-氮化硼氣孔燒結體浸漬梯型矽酮低聚物(silicone oligomer)而成的保護基板，使用熱塑性薄膜黏著該保護基板與半導體晶圓。又，有提出一種方法(專利文獻 5)，作為保護基板，係使用實質上與半導體晶圓相同熱膨脹率之氧化鋁、氮化鋁、氮化硼、碳化矽等的材料，作為接著保護基板與半導體晶圓之接著劑，係使用聚醯亞胺等的熱塑性樹脂；而作為該接著劑的適用方法，有將其作成 10~100 微米厚度的薄膜之結構；和將接著劑組合物旋轉塗佈，使其乾燥而成為 20 微米以下的薄膜之方法。

而且，近年來，隨著半導體元件多層配線化，實施一種使用接著劑組合物在形成有電路之半導體晶圓的表面上黏著保護基板，研磨半導體晶圓的背面，隨後對研磨面進

行蝕刻使其成為鏡面，然後在該鏡面形成背面側電路之製程。此時，保護基板係一直黏著，直到背面側電路形成為止(專利文獻 6)。

[專利文獻 1] 特開 2003-173993 號公報

[專利文獻 2] 特開 2001-279208 號公報

[專利文獻 3] 特開 2003-292931 號公報

[專利文獻 4] 特開 2002-203821 號公報

[專利文獻 5] 特開 2001-77304 號公報

[專利文獻 6] 特開昭 61-158145 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

在專利文獻 1 或專利文獻 2 所揭示之構成保護膠帶的接著劑層之接著劑組合物，有無法經得起達到 200°C 的高溫、耐熱性差的問題點。又，加熱會產生氣體而導致接著不良。又，專利文獻 3 所揭示構成保護膠帶的接著材層之接著劑組合物係環氧樹脂組合物，在達到 200°C 的高溫時，環氧樹脂硬化，會有剝離時殘留有殘渣、產生剝離不良之問題點。

如專利文獻 4 或專利文獻 5 之揭示，代替保護膠帶，使用氧化鋁、氮化鋁、氮化硼、碳化矽等作為保護基板(支撐板)時，能夠進行處理或搬運之自動化。但是保護基板與半導體晶圓之接著所使用的熱塑性薄膜，無法防止由於吸濕而造成的脫氣，產生接著不良之情形。

又，在專利文獻 6 之製程，不只是進行半導體晶圓的磨削，因為也進行藉由蝕刻液所實行之鏡面化製程或在真空環境下之金屬膜形成製程等等，所以用以接著保護基板與半導體晶圓之接著劑組合物，要求有耐熱性、耐蝕刻性、耐剝離性、耐龜裂性，但該專利文獻 6 對於接著劑組合物的組成完全未揭示。

又，根據本發明者之調查，在前述領域之被認為較佳的接著劑組合物，係丙烯酸系樹脂材料，因為耐龜裂性良好而被認為適合。但是，發現即便使用具有此種優良特性之丙烯酸系材料之接著劑組合物，亦會產生以下的新問題點。

(1) 熱壓黏接著劑層及保護基板時，至少接著劑吸濕的水分會變成氣體而在接著界面產生泡狀剝離，成為接著不良。

(2) 具有晶圓接觸鹼性漿料或鹼性顯像液等的鹼性液體之製程時，由於鹼性液體而使接著劑組合物接觸面因剝離、溶解、分散等而劣化。

(3) 在 200°C 以上加熱後的接著劑層，會形成在剝離液中不溶解的物質，使剝離變為困難。

鑒於上述情況，本發明之目的係提供一種接著劑組合物及接著薄膜，該接著劑組合物在加熱時所產生的氣體少、耐鹼性高、具有 200°C 以上的耐熱性、藉由剝離液能夠容易剝離。

[解決課題之手段]

本申請案的有關第 1 項發明之接著劑組合物，其特徵係以由 (a) 苯乙烯、(b) 含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體、及 (c) (甲基)丙烯酸烷基酯單體所構成的丙烯酸系聚合物作為主成分。

本申請案的有關第 2 項發明之接著劑組合物，係如本申請案的第 1 項發明之接著劑組合物，其中 (b) 含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體，係至少由在環骨架上具有取代基之含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體 (b1)、及在環骨架上未具有取代基之含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體 (b2) 所構成。

本申請案的有關第 3 項發明之接著劑組合物，係如本申請案的第 1 項或 2 項發明之接著劑組合物，其中前述丙烯酸系聚合物的羧基濃度為 1.0 毫莫耳/克以下。

本申請案的有關第 4 項發明之接著劑組合物，係如本申請案的第 1 項至 3 項發明中任一項的接著劑組合物，其係為了將半導體晶圓的精密加工用保護基板接著在半導體晶圓上所使用之半導體晶圓的精密加工用保護基板接著用接著劑組合物。

本申請案的有關第 5 項發明之接著劑組合物，係如本申請案的第 4 項發明之接著劑組合物，其中為了將前述保護基板從半導體晶圓剝離所使用的剝離液，具有與前述丙烯酸系聚合物的溶解性參數 (SP 值) 近似的 SP 值。

本申請案的有關第 6 項發明之接著薄膜，其特徵係在支撐薄膜上具有至少由如本申請案的第 1 項至 5 項發明中

任一項的接著劑組合物所形成之接著劑組合物層。

為了解決前述課題，本發明之接著劑組合物，其特徵係以由(a)苯乙烯、(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體、及(c)(甲基)丙烯酸烷基酯單體所構成的丙烯酸系聚合物作為主成分。

若依據本發明的組成，藉由調配前述(a)苯乙烯，能夠提升耐熱性(即使 200°C 亦不會變質)。相對於(a)苯乙烯、(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體、及(c)(甲基)丙烯酸烷基酯單體之總和 100 質量份，該(a)苯乙烯的調配量以 30~90 質量份為佳。30 質量份以上時能夠有效地得到耐熱性，90 質量份以下時，能夠抑制耐龜裂性的降低。

藉由調配前述(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體，能夠提升耐熱性及減少聚合物中丙烯酸的必要量，能夠確保藉由剝離液之良好的剝離性。剝離液可使用通常所使用的剝離液，從環境負荷或剝離性而言，特別是使用以 PGMEA(單甲基醚丙二醇乙酸酯)或乙酸乙酯、甲基乙基酮為主成分之剝離液為佳。藉由調配該(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體，亦能夠提升耐熱性。相對於(a)苯乙烯、(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體、及(c)(甲基)丙烯酸烷基酯單體之總和 100 質量份，該(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體的調配量以 5~60 質量份為佳。5 質量份以上時能夠有效地得到耐熱性，60 質量份以下時，能夠抑制剝離性的降低。

藉由調配前述(c)(甲基)丙烯酸烷基酯單體，能夠確保

環狀基在其環骨架上具有取代基時，該取代基的例子可舉出的有羥基、羧基、氟基、氧原子(=O)等的極性基、碳數 1~4 的直鏈或分支狀的低碳數烷基。在所述環骨架上具有取代基時，以具有前述極性基及/或前述低碳數烷基為佳。極性基特別是以氧原子(=O)為佳。

具有環狀基之烷基以具有上述環狀基之碳數 1~12 的烷基為佳。此等含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體，可舉出的有丙烯酸環己基-2-丙酯等。

烷醇基以碳數 1~4 的烷醇基為佳。此種含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體可舉出的有丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基丙酯。

在本案申請專利範圍及說明書之「脂肪族」係相對於芳香族之概念，其定義係意指未具有芳香族性的基、化合物等。「脂肪族環狀基」係表示未具有芳香族性的單環狀基或多環狀基。雖然除去該「脂肪族環狀基」的取代基後之基本環的結構，未限定是由碳及氫所構成的基(烴基)，但以烴基為佳。又，「烴基」可以是飽和或不飽和之物，通常以飽和為佳。而且以多環狀基為佳。

本發明的接著劑組合物之前述(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體，可使用至少由在環骨架上具有取代基之含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體(b1)、及在環骨架上未具有取代基之含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體(b2)所構成之(b)成分。(b)成分藉由同時含有(b1)成分及(b2)成分，能夠兼具維持耐熱性及提升柔軟性。

在此等範圍內時，所形成接著劑層的柔軟性、耐龜裂性會變為更具有效果。

再者，在本發明之接著劑組合物中，亦可調配二甲基丙烯醯胺等的丙烯醯胺或丙烯醯基嗎福林等的嗎福林作為其他成分。藉由調配此等成分，能夠期待同時改善耐熱性及接著性。

本發明之接著劑組合物在不損害其本質上特性的範圍內，亦可按照需要更添加含有具有混合性的添加物，例如為了改善接著劑的性能而加添的樹脂、可塑劑、接著助劑、安定劑、著色劑、界面活性劑等常用之物。

而且，本發明之接著劑組合物能夠適當地調配有機溶劑，用以調整黏度。前述有機溶劑具體上可舉出的有丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異戊基酮、2-庚酮等的酮類；乙二醇、乙二醇單乙酸酯、二伸乙甘醇、二伸乙甘醇單乙酸酯、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇或二丙二醇單乙酸酯的單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚或單苯基醚等的多元醇類及其衍生物；如二噁烷(dioxane)這樣的環狀醚類；及乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸乙酯等的酯類。此等可單獨使用、亦可混合2種以上使用。特別是以乙二醇、丙二醇、二伸乙甘醇、乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、二伸乙甘醇單乙酸酯或此等的單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚或單苯基醚等的多元醇類及其衍生物為

佳。又，為了提升膜厚度的均勻性，亦在此等可添加活化劑。

本發明之接著劑組合物，特別是作為半導體晶圓的精密加工用保護基板接著用接著劑組合物，用以將半導體晶圓的精密加工用保護基板接著於半導體晶圓，能夠發揮優良的效果。但是，另一方面，亦能夠使用作為保護膠帶的黏著層，此時亦能夠發揮優良的特性。

本發明的接著劑組合物，藉由選擇剝離液，變更組成，能夠確保要求的耐熱性及剝離性。亦即，為了將前述保護基板從半導體晶圓剝離，藉由所使用的剝離液具有與前述丙烯酸系聚合物的溶解性參數(SP值; Solubility Parameter)近似的SP值，能夠得到更優良的剝離性。在此，SP值係指將內聚能量密度(Cohesive Energy Density: 每1分子的單位體積之蒸發能量)作 $1/2$ 次方而得到，係表示每單位體積的極性大小之數值，係眾所周知的參數。作為本發明的接著劑組合物之丙烯酸系聚合物的SP值以 $8.8\sim 9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 為佳，以 $8.9\sim 9.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 為更佳。作為在此範圍之剝離液，從環境負荷、剝離性而言，以PGMEA(SP值為9.2)為特佳。

例如，如特許第3688702號說明書之記載，SP值能夠藉由眾所周知的方法測定，亦能夠依據Hildebrand、Small、Foy、Hansen、Krevelen、Fedors、Hoftyzer等所揭示的各種眾所周知的推算法來推算。此等，前述丙烯酸系聚合物的SP值，多半係以構成單體的SP的加權平均來表

示。

本發明的樹脂構成，因為未存在有(甲基)丙烯酸單體，能夠使羧基濃度在 1.0 毫莫耳/克以下。藉此，能夠控制 SP 值，得到對應剝離液之良好的溶解性。

如上述之本發明的接著劑組合物，可按照用途使用，將液狀(接著劑組合物)直接塗佈在被加工體的上面，來形成接著劑組合物層之方法；或是預先在可撓性薄膜上形成接著劑組合物層、使其乾燥，然後將該薄膜(乾薄膜)貼在被加工體上來使用之方法(接著薄膜方法)中的任一種方法。

接著，說明有關本發明的接著薄膜。本發明的接著薄膜係在支撐薄膜上至少設置本發明的接著劑組合物層而成之物。在使用時，在接著劑組合物層上更覆蓋有保護薄膜時，藉由從接著劑組合物層將保護薄膜離，將露出的接著劑組合物層重疊於被加工體上面後，藉由從接著劑組合物層將支撐薄膜剝離，能夠在被加工體上容易地設置接著劑組合物層。

藉由使用本發明的接著薄膜，與在被加工體上直接塗佈接著劑組合物來形成接著劑組合物層時比較，能夠形成膜厚度均勻性及表面平滑性良好的層。

在製造本發明的接著薄膜時所使用的支撐薄膜，若是能夠將成膜於支撐薄膜上的接著劑組合物層容易地從支撐薄膜剝離，並能夠將各層轉印至保護基板或晶圓等的被處理面上之脫模薄膜時，便可以使用而沒有特別限定，可舉

出的有例如膜厚度 15~125 微米之聚對苯二甲酸乙二酯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚氯乙炔等的合成樹脂薄膜所構成的可撓性薄膜。前述支撐薄膜按照必要，為了容易轉印以經過脫模處理為佳。

在支撐薄膜上形成接著劑組合物層時，係先調整本發明的接著劑組合物，使用塗膜器、棒塗佈器、繞線棒塗佈器、輓塗佈器、簾流塗佈器等，在支撐薄膜上以乾燥膜厚度成為 10~1000 微米的方式，塗佈本發明的接著劑組合物。特別是輓塗佈器之膜厚度均勻性優良且能夠效率良好地形成較厚的膜厚度，乃是較佳。

作為保護薄膜，係以塗佈或烘烤有矽之厚度為 15~125 微米左右的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、聚丙烯薄膜、聚乙烯薄膜等為佳。

接著，說明本發明的接著薄膜之使用方法。首先從接著薄膜將保護薄膜剝離，將露出的接著劑組合物層重疊於被加工體上面，藉由從支撐薄膜上移動加熱輓，使接著劑組合物層熱壓黏於被加工體的表面。又，從接著薄膜剝離的保護薄膜，若依照順序以卷物狀的方式卷取於卷取輓而保存時，能夠再利用。

本發明的接著劑組合物，能夠使用於接著用途而作為接著劑組合物，並沒有特別限定，能夠適合作為將半導體晶圓的精密加工用保護基板接著在半導體晶圓上所使用之半導體晶圓的精密加工用保護基板接著用接著劑組合物。本發明的接著劑組合物能夠適合使用於特開 2005-191550

號公報所記載之基板的貼合方法。

接著，說明有關使用本發明的接著劑組合物之基板的貼合方法。詳言之，本方法係在藉由磨削使半導體晶圓等的基板薄板化的製程之前，在前述基板的電路形成面貼合保護基板(支撐板)之方法。藉由本方法，在使半導體晶圓等的基板薄板化的時候，不容易產生基板破裂或缺陷。在半導體晶圓的電路(元件)形成面塗佈接著劑組合物，使該接著劑組合物預乾燥來減少流動性，形成接著劑組合物層。預乾燥製程的溫度以 200°C 以下為佳。預乾燥係例如使用烘烤箱在 80°C 加熱 5 分鐘。接著劑組合物層的厚度係按照形成於半導體晶圓的表面之電路的凹凸而決定。為了增厚接著劑組合物層，亦可複數次重複塗佈及預乾燥接著劑組合物。隨後，將保護基板貼在形成有規定厚度的接著劑組合物層之半導體晶圓上。若使用旋轉塗佈器在半導體晶圓等的基板之形成有電路的面，塗佈接著劑組合物時，會有在周緣部產生較高的圓緣(bead)部之情形。此時，可以在預乾燥該接著劑組合物之前，使用溶劑除去該圓緣部。藉由預乾燥能夠容易地進行控制接著劑組合物層的膜厚度。

將保護基板往前述接著劑層推壓而成為一體化，在推壓之同時或推壓結束後，使前述接著劑層乾燥。該乾燥製程的溫度以 300°C 以下為佳。

為了在熱壓黏於接著劑層時，使得在保護基板與接著劑層之間不會殘留氣泡，或是為了在剝離時，可將剝離液

注入接著劑層與保護基板之間，保護基板亦可在其厚度方向貫穿設置多數個貫穿孔。此時，於預乾燥，係以乾燥至在推壓時接著劑不會從前述貫穿孔滲出時為佳。

若是本發明的接著劑組合物時，能夠將前述預乾燥製程的溫度設定在 200℃ 以下 (40~200℃)、將前述乾燥製程的溫度設定在 300℃ 以下 (40~300℃)。

作為將接著劑組合物除去之剝離液，除了使用上述接著劑組合物所使用的溶劑以外，並且亦可使用甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等的一價醇類、 γ -丁內酯等的環內酯類、二乙基醚或大茴香醚等的醚類、二甲基甲醛、二甲基乙醛等。從環境負荷或剝離性而言，特別是以丙二醇單甲基醚乙酸酯或乳酸乙酯 (ethyl lactate) 等作為主成分之剝離液為佳。

[發明之效果]

如上述說明，關於本發明之接著劑組合物，在加熱時所產生的氣體少 (吸濕性低)、耐鹼性亦高、具有 200℃ 以上的耐熱性，藉由剝離液能夠容易剝離。又，不只是保護基板，即便是作為保護薄膜的黏著層來使用，亦能夠發揮對於加工對象之優良的保護特性、保持特性。

【實施方式】

以下係表示本發明之接著劑組合物的實施例。又，以下所示之實施例只是為了說明本發明之例示性例子，本發明完全未限定於此等實施例。

[實施例]

(實施例 1~11)

將具有攪拌裝置、回流器、溫度計、滴加槽之燒瓶，進行氮氣置換後，加入 100 質量份之單甲基醚丙二醇乙酸酯 (PGMEA) 作為溶劑，進行攪拌。隨後，使溶劑溫度上升至 80°C 為止。接著，在該滴加槽將下記表 1 及 2 之各種單體，各自以表 1 及 2 所示調配比 (質量份) 加入，並攪拌至全部成分溶解為止。隨後，將該溶液以 3 小時均勻滴加至燒瓶內，接著在 80°C 進行聚合 5 小時。隨後，冷卻至室溫，得到本發明的丙烯酸系聚合物。

[表 1]

實施例	1	2	3	4	5	6	7	8
(c1) 甲基丙烯酸甲酯	25			15	15	20	15	15
(c2) 甲基丙烯酸正丁酯		30		15	15	15	15	15
(c3) 丙烯酸乙酯			35					
(a) 苯乙烯	55	50	45	55	50	55	50	45
(b1) 甲基丙烯酸異苄酯	20					10	10	15
(b2) 甲基丙烯酸二環戊酯		20					10	10
(b3) 甲基丙烯酸環己酯			20					
(b4) 甲基丙烯酸乙基環己酯				20				
(b5) 丙烯酸苯氧基乙酯					20			

(比較例 1~2)

將具有攪拌裝置、回流器、溫度計、滴加槽之燒瓶，進行氮氣置換後，加入 100 質量份溶劑之單甲基醚丙二醇乙酸酯 (PGMEA) 作為溶劑，進行攪拌。隨後，使溶劑溫度上升至 80°C 為止。接著，在該滴加槽將下記表 2 之各種單體，各自以表 1 及 2 所示調配比 (質量份) 加入，並攪拌至

全部成分溶解為止。隨後，將該溶液以 3 小時均勻滴加至燒瓶內，接著在 80℃ 進行聚合 5 小時。隨後，冷卻至室溫，得到本發明的丙烯酸系聚合物。

[表 2]

實施例及比較例	9	10	11	1	2
(c1) 甲基丙烯酸甲酯	30		6	10	
(c2) 甲基丙烯酸正丁酯	30	15			20
(a) 苯乙烯	25	25	90	45	30
(b1) 甲基丙烯酸異苄酯	15	30	4	15	
(b2) 甲基丙烯酸二環戊酯		30			10
(b3) 甲基丙烯酸環己酯					10
(d1) 甲基丙烯酸				30	
(d2) 丙烯酸 2-羥基乙酯					30

(評價)

使用前述各實施例 1~11 及各比較例 1~2 的各丙烯酸系聚合物(接著劑組合物)，評價下述特性。

(塗佈性)

使用旋轉塗佈器在 6 英寸矽晶圓上，以 1000rpm 塗佈前述接著劑組合物 25 秒後，藉由 3 種加熱條件在加熱板上加熱。該 3 種類加熱條件之加熱時間係同樣的 3 分鐘，加熱溫度為 110℃、150℃、200℃。膜厚度為 15 微米。以目視觀察形成的薄膜面，以下述評價基準判定塗佈性。

○：所得到的塗膜均勻。

x：所得到的塗膜有針孔或皺紋等的不均。

(柔軟性)

目視觀察前述乾燥塗膜有無龜裂，評價在膜厚度為 15 微米及 20 微米時有無龜裂。任一者都有時為 x、在膜厚度 15 微米無而在 20 微米有龜裂時為 △、任一者都無時為 ○。

(耐熱性)及(吸濕性)

將前述實施例及比較例的各接著劑組合物塗佈在矽晶圓上，將各自的塗膜從小於 50°C 升溫至 250°C，測定來自膜之脫氣量，並依據該氣體量來評價。測定係使用 TDS 法(熱脫附光譜法；Thermal Desorption Spectroscopy 法、升溫脫離分析法)。TDS 測定裝置(放出氣體測定裝置)係使用電子科學股份公司製之 EMD-WA1000。耐熱性的評價係 200°C 部位的強度(Intensity)為 10000 以下且無法使用金屬顯微鏡觀察到殘渣時為○、10000 以上但無法使用金屬顯微鏡觀察到殘渣時為△、10000 以上且能夠使用金屬顯微鏡觀察到殘渣時為x。另一方面，吸濕性的評價係 100°C 部位的強度(Intensity)為 10000 以下為○、10000 以上時為x。形成貫通電極等的時候，接著劑放置在高濕環境，若吸濕性強時，水分會氣化而成為接著不良。

TDS 裝置的測定條件如下。

寬度(Width)：100

中心質量數(Center Mass Number)：50

增益(Gain)：9

掃描速度(Scan Speed)：4

電子倍增加速電壓(Emult Volt)：1.3KV

測定溫度：40°C ~250°C

使用 TDS 裝置之測定，係先將塗膜搬送至測定室內，1 分鐘後開始測定。前述 TDS 測定結果的圖係如第 1 圖(實施例 1)及第 2 圖(比較例 1)所示。又，實施例 2~11 亦在

0~200°C 的範圍，具有與第 1 圖相同的圖形。測定圖的橫軸係升溫(測定)溫度、縱軸係任意強度(intensity)。測定條件之 Emult Volt 係電子倍增加速電壓(Electron Multiplier Acceleration Voltage)，通常的記載係標識為 Q-mass(四極式質量分析器)加速電壓。

藉由該圖能夠評價耐熱性及吸濕性之理由如下。亦即，至 100°C 為止之放出氣體係水蒸氣或其等的共沸氣體，此等數值低時，能夠評價不會吸濕。又，100°C 以上的溫度之放出氣體，係水蒸氣或其等的共沸氣體以外，亦即大致上係由樹脂產生之氣體，此種氣體少時，能夠評價為不會因受熱而產生分解。特別是在 200°C 附近(開始上升附近)放出氣體少時，能夠評價為耐受熱所引起的分解之能力強。

(剝離性)

使用特如吞法則(Trouton' s rule)及 Hildebrand 式來推算接著劑組合物所使用之丙烯酸系聚合物的 SP 值。又，SP 值係指將內聚能量密度(Cohesive Energy Density)亦即每 1 分子的單位體積之蒸發能量作 1/2 次方而得到的數值，係表示每單位體積的極性大小之數值。

前述評價項目的評價結果係如下述表 3(實施例)及表 4(實施例及比較例)所示。

[表 3]

實施例	1	2	3	4	5	6	7	8
塗佈性	○	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○

吸濕性	○	○	○	○	○	○	○	○
剝離性 (SP 值)	9.0	9.0	9.1	9.0	9.1	9.0	9.0	8.9

[表 4]

實施例及比較例	9	10	11	1	2
塗佈性	○	○	○	○	○
柔軟性	○	○	△	○	○
耐熱性	△	△	○	×	×
吸濕性	○	○	○	×	×
剝離性 (SP 值)	8.9	8.6	9.2	9.7	9.5

[產業上之利用可能性]

如上述說明，有關本發明之接著劑組合物及接著薄膜，加熱時所產生的氣體少(吸濕性低)、耐鹼性亦高、具有 200℃ 以上的耐熱性，能夠容易地藉由剝離液剝離。又，不只是保護基板，即便作為保護薄膜的黏著層來使用，亦能夠發揮對於加工對象之優良的保護特性、保持特性。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示實施例之塗膜的 TDS 測定結果之圖。

第 2 圖係表示比較例之塗膜的 TDS 測定結果之圖。

【主要元件符號說明】

無

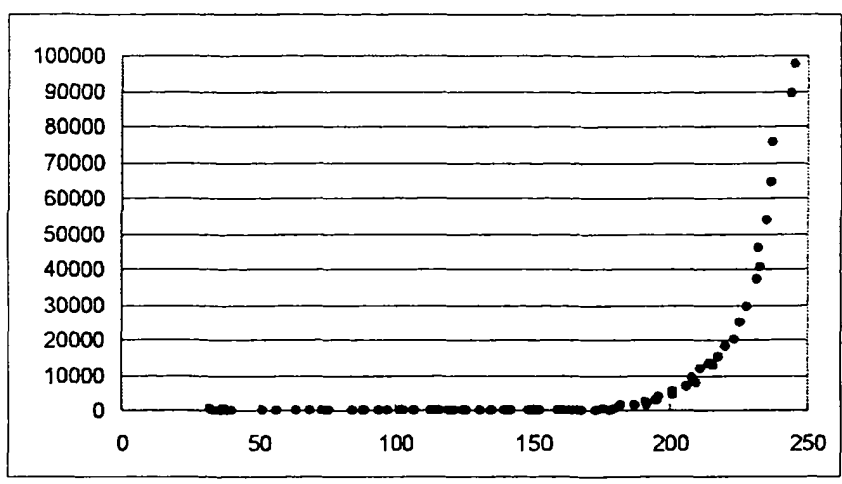
五、中文發明摘要：

本發明係提供一種接著劑組合物及由該接著劑組合物所構成的接著薄膜，該接著劑組合物在加熱時所產生的氣體少(吸濕性低)、耐鹼性亦高、具有 200°C 以上的耐熱性，並能夠容易地藉由剝離液剝離。

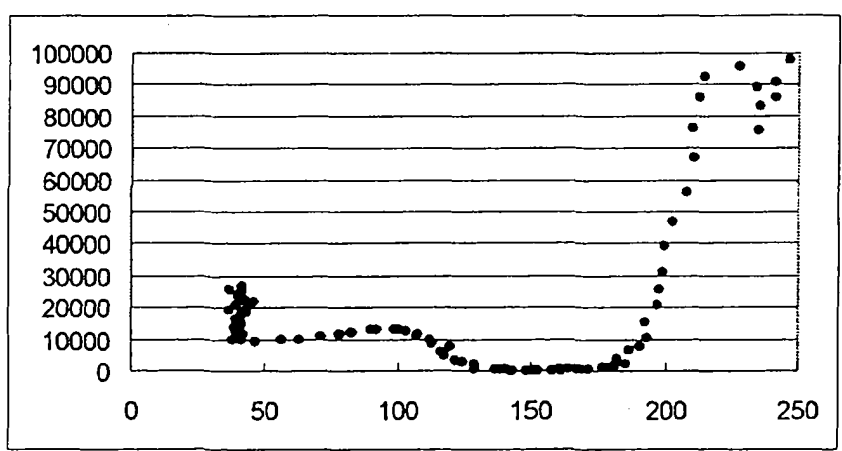
調製至少以由(a)苯乙烯、(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體、及(c)(甲基)丙烯酸烷基酯單體所構成的丙烯酸系聚合物作為主成分之接著劑組合物。又，由該接著劑組合物形成接著薄膜之接著劑組合物層。

六、英文發明摘要：

第 1 圖



第 2 圖



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

接著劑層之柔軟性、耐龜裂性。相對於(a)苯乙烯、(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體、及(c)(甲基)丙烯酸烷基酯單體之總和 100 質量份，該(c)(甲基)丙烯酸烷基酯單體的調配量以 10~60 質量份為佳。10 質量份以上時能夠得到有效效果的柔軟性、耐龜裂性，60 質量份以下時，能夠抑制吸濕性及耐熱性下降和剝離不良。

前述含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體，係由(甲基)丙烯酸酯所衍生之單體單位，具有羧基的氫原子被環狀基或具有環狀基的烷基取代之結構。或前述含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體係由(甲基)丙烯酸酯所衍生之單體單位，具有羧基的氫原子被烷醇基(alkylol)取代、進而烷醇基的氫原子被環狀基取代之結構。

環狀基除了從苯、萘、或蒽除去 1 個以上氫原子而成的基等的具有芳香族性之單環狀基或多環狀基以外，可例示的有下述脂肪族環狀基等。環狀基可以在環骨架上具有取代基、亦可以不具有取代基。

作為此種脂肪族環狀基的具體例，可例示的有例如從單環烷(cycloalkane)、二環烷、三環烷、四環烷等的多環烷除去 1 個以上的氫原子而成的基等。更具體地，可舉出的有從環戊烷、環己烷等的單環烷、或是從金剛烷、降莖烷(norbornane)、異莖烷(isocamphane)、三環癸烷、四環十二烷等的多環烷除去 1 個以上氫原子而成的基等等。特別是從環己烷、二環戊烷除去 1 個以上氫原子而成的基(亦可更具有取代基)為佳。

99年5月12日修正(2)正替換頁

第951,9566號專利案 99年 5月修正

前述(c) (甲基)丙烯酸烷基酯單體，係意指烷基的碳數為 15~20 的丙烯酸系長鏈烷基酯、與烷基的碳數為 1~14 的丙烯酸系烷基酯。

前述烷基的碳數為 15~20 的丙烯酸系長鏈烷基酯，可舉出的有由烷基為正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基等所構成之丙烯酸或甲基丙烯酸的長鏈烷基酯。再者，長鏈烷基亦可以是分支系之物。

前述烷基的碳數為 1~14 的丙烯酸系烷基酯，可舉出的有被使用於先前的丙烯酸系接著劑中之眾所周知之物。其代表例可舉出的有：其烷基係由甲基、乙基、丙基、丁基、2-乙基己基、異辛基、異壬基、異癸基、十二烷基、十一烷基、十三烷基等所構成的丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯。

本發明的接著劑組合物，在得到由前述(a)、(b)、(c)成分所構成的丙烯酸系聚合物時，聚合物中羧基濃度以 1.0 毫莫耳/克以下為佳。藉由使羧基濃度為 1.0 毫莫耳/克以下，能夠抑制吸濕性、並能夠抑制被認為起因於羧基間的氫鍵之準(quasi)交聯效果所造成的黏著性降低。又，確認藉由將羧基濃度抑制在較低值，能夠提升耐鹼性。因此，即便與具有鹼性液體接觸，接著劑層亦無產生劣化之虞，能夠更擴展其利用範圍的自由度。

在本發明之接著劑組合物，前述丙烯酸系聚合物的分子量以 5,000~500,000 為佳，以 10,000~100,000 為更佳。

十、申請專利範圍：

1. 一種接著劑組合物，其係以由(a)苯乙烯、(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體、及(c)(甲基)丙烯酸烷基酯單體所構成的丙烯酸系聚合物作為主成分的接著劑組合物，其中

相對於該(a)苯乙烯、該(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體、及該(c)(甲基)丙烯酸烷基酯單體之總和 100 質量份，該(a)苯乙烯的調配量為 30~90 質量份，該(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體的調配量為 5~60 質量份，該(c)(甲基)丙烯酸烷基酯單體的調配量為 10~60 質量份，且

該丙烯酸系聚合物的羧基濃度，是每 1 克該丙烯酸系聚合物中為 1.0 毫莫耳以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之接著劑組合物，其中該(b)含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體，係至少由在環骨架上具有取代基之含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體(b1)、及在環骨架上未具有取代基之含環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯單體(b2)所構成。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之接著劑組合物，其係為了將半導體晶圓的精密加工用保護基板接著在半導體晶圓上所使用之半導體晶圓的精密加工用保護基板接著用接著劑組合物。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之接著劑組合物，其中為

了將該保護基板從半導體晶圓剝離所使用的剝離液、及該丙烯酸系聚合物的溶解性參數，均在 $8.8 \sim 9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 之範圍內。

5. 一種接著薄膜，其特徵係在支撐薄膜上具有至少由如申請專利範圍第 1 項所述之接著劑組合物所形成的接著劑組合物層。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述之接著劑組合物，其中該環狀骨架上的取代基，是具有氧原子(=O)作為極性基的取代基、或是碳數 1~4 的低碳數烷基。