

申請日期	87. 8. 25
案 號	37-1381
類 別	209J13220

A4
C4

509715

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新 型	中 文	能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物及其用途
	英 文	ENERGY BEAM CURABLE HYDROPHILIC PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND USE THEREOF
二、發明 人 創 作	姓 名	1. 加藤揮一郎 2. 近藤健 3. 田口克久 4. 高橋和弘
	國 籍	日本國
	住、居所	1. 日本國埼玉縣浦和市辻7-7-3 琳得科浦和第3寮 2. 日本國埼玉縣浦和市辻7-7-3 琳得科浦和第2寮 3. 日本國埼玉縣越谷市蒲生東町4-22 4. 日本國埼玉縣川口市芝5-3-17
三、申請人	姓 名 (名稱)	琳得科股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都板橋區本町23番23號
	代 表 人 姓 名	田中鄉平

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權
日 本

1997年 8月 28日 特 願 平 9-232238 (主 張 優 先 權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀本頁之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係有關一種能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物及其用途。尤其，本發明係有關一種適用於保護晶圓表面用之感壓黏著劑片之感壓黏著劑組成物，該感壓黏著劑片在晶圓背面拋光期間使用於保護晶圓表面上之電路圖形以防切割粉塵等。

發明背景

電路圖形係藉由，例如，蝕刻或舉離(lift off)之方法在半導體晶圓如矽或砷化鎵的表面上形成。接著，於其具圖形之表面通常以感壓黏著劑片覆蓋的狀態下，藉由例如，研磨機，對其上形成圖形之晶圓施加晶圓背面的拋光。拋光具圖形晶圓背面的第一目的係移除蝕刻步驟時可能發生在晶圓背面之任何氧化劑塗料。拋光晶圓背面的第二目的係調整其上形成圖形之晶圓的厚度。

為了移除拋光產生的粉塵及拋光期間產生的熱，在其表面形成圖形之晶圓背面進行拋光的同時，以純水沖洗晶圓背面。在進行晶圓背面拋光之前，將感壓黏著劑片(表面保護片)黏附至晶圓表面，由而保護形成在晶圓表面上的圖形以防拋光粉塵及切割水。

此種感壓黏著劑片係，例如：

親水性者如使用含有非離子性界面活性劑之感壓黏著劑之日本專利公開公報第62(1987)-101678號之感壓黏著劑片或使用水可膨潤感壓黏著劑之日本專利公開公報第5(1993)-77284號之感壓黏著劑片，該等感壓黏著片在拋光

(請先閱讀背面之注意事項再
為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

完成後，被直接剝離，因此由感壓黏著劑成分造成之晶圓表面的沾污能藉由以純水沖洗而輕易地予以移除；或者

能量束可固化者如揭示於日本專利公開公報第8(1996)-27239號之感壓黏著劑片，該感壓黏著劑片，在背面拋光完成後，以能量束予以照射，因而極度地降低對晶圓的黏著強度，因此即使在剝離感壓黏著劑片時亦不會留下一點點感壓黏著劑。

鑑於個別特徵及順應所遭遇之情形，上述兩種晶圓背面拋光用之感壓黏著劑片雖然已適當地被使用，但根據晶圓直徑的增加及晶圓厚度的減少，未來對於在剝離感壓黏著劑片時呈現低耐剝離性且不會使晶圓破裂之能量束可固化感壓黏著劑片之需求將與日俱增。

然而，此能量束可固化之感壓黏著劑不具水可沖洗性。因此，所會遭遇到的問題係，當為了某些原因(例如，輻射時所施加之能量束的量不足，由過量輻射所造成之異常高之溫度、歸因於晶圓背面拋光時所產生之切割粉塵對黏著劑片表面的黏著之能量束輻射不足等)而在晶圓表面上留下殘留之感壓黏著劑時，殘留之感壓黏著劑無法藉由水沖洗而予以移除。因此，當習知能量束可固化之感壓黏著劑留在晶圓表面上時，一般實務上係以有機溶劑進行沖洗。然而，由，例如，環境保護的觀點視之，此需要改善。

發明目的

本發明之目的係提供一種適用於在晶圓背面拋光時使

(請先閱讀背面之注意事項再
為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

用於保護形成在晶圓表面上之電路圖形以防切割粉塵等之晶圓表面保護片之感壓黏著劑組成物。

本發明之另一目的係提供一種適用於晶圓表面保護片之感壓黏著劑組成物，即使於剝離感壓黏著劑片時在晶圓表面上留下感壓黏著劑，亦能藉由以水沖洗輕易地移除殘留之感壓黏著劑。

發明概述

本發明之能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物包括親水性感壓黏著劑(A)及能量束可聚合化合物(B)。

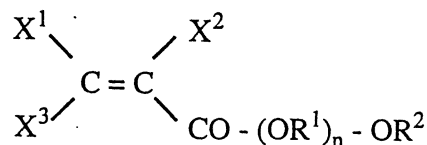
本發明中，親水性感壓黏著劑(A)較佳係由下述所形成之感壓黏著劑組成物所組成：

含羧基之共聚物，係依據溶液聚合反應藉由聚合含羧基之可聚合單體(A1)及與此含羧基可聚合單體可共聚合之另一單體(A2)所獲得者，

中和劑(A3)，以及

交聯劑(A4)。

與含羧基可聚合單體可共聚合之另一單體(A2)特佳為以下式表示之化合物：



式中 X^1 、 X^2 及 X^3 各自表示氫或甲基； R^1 示具有 2 至 12 個碳原子之二價烴基； R^2 示具有 1 至 10 個碳原子之烴基；

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

以及 n 為 1 至 10。

能量束可聚合之化合物(B)較佳為在其分子中含有至少一個能量束可聚合之碳-碳雙鍵且具有 100 至 50,000 之重量平均分子量之化合物。

本發明之能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物除了上述成分外，較佳包括光聚合反應起始劑(C)。

本發明之感壓黏著劑片包括基材及，附加其上之由上述能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物所組成之感壓黏著劑層。尤其，此感壓黏著劑片較佳使用於晶圓加工。

上述感壓黏著劑片較佳使用於包括下述步驟之晶圓背面拋光方法中：

黏附上述感壓黏著劑片至具圖形之晶圓表面，以及拋光晶圓背面同時將水饋至晶圓背面。

本發明之感壓黏著劑組成物不僅具備能量束固化性亦具備親水性。因此，藉由以能量束照射陡然降低黏著強度，因而能夠自被黏物輕易地剝離感壓黏著劑片。再者，即使當感壓黏著劑為了某種理由而留在被黏物表面上時，亦能藉由以水沖洗而輕易地移除殘留之感壓黏著劑。

發明之詳細說明

以下將詳述依據本發明之能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物及其用途。

本發明之能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物包括親水性感壓黏著劑(A)及能量束可聚合化合物(B)。以下將參照實例說明個別成分。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

親水性感壓黏著劑 (A)

親水性感壓黏著劑 (A) 係與水接觸時會溶解或膨潤之感壓黏著劑。已知各種親水性感壓黏著劑，且此等已知之親水性感壓黏著劑均能使用於本發明，沒有任何特別限制。然而，較佳為下面例示之感壓黏著劑組成物 (1) 至 (4)，其中，特佳為以感壓黏著劑組成物 (1) 作為使用於本發明之親水性感壓黏著劑 (A)。

(1) 由根據溶液聚合反應藉由聚合含羧基之可聚合單體 (A1) 及與此含羧基可聚合單體可共聚合之另一單體 (A2) 所獲得之含羧基之共聚物；中和劑 (A3)；以及交聯劑 (A4) 所形成之感壓黏著劑組成物。

含羧基之共聚物係藉由根據溶液聚合反應聚合含羧基之可聚合單體 (A1) 及與此含羧基可聚合單體可共聚合之另一單體 (A2) 所獲得者。

含羧基之可聚合單體 (A1) 為含有可聚合之碳-碳雙鍵及羧基之單體。例如，使用丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、單烷基衣康酸、單烷基順丁烯二酸或單烷基反丁烯二酸作為含羧基可聚合單體 (A1)。其中，本發明較佳使用丙烯酸及甲基丙烯酸。這些含羧基之可聚合單體可個別或合併使用。

雖然能使用各種單體作為與上述含羧基可聚合單體可共聚合之另一單體 (A2) 而沒有任何特別限制，只要其為具有至少一個可聚合之碳-碳雙鍵之化合物，但較佳使用以下式表示之化合物：

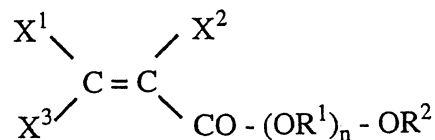
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)



式中， X^1 、 X^2 及 X^3 各自表示氫或甲基，較佳為氫。

n 為1至10，較佳為1至4。

R^1 示具有2至12個碳原子之二價烴基，較佳為具有2至5個碳原子之伸烷基如伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸異丁基、伸第三丁基、伸第二丁基或伸正成基。

其中，較佳使用伸乙基、伸正丙基、伸正丁基及伸第三丁基作為 R^1 基。

R^2 示具有1至10個碳原子之烴基，較佳為具有1至6個碳原子之烷基如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、第二丁基、正戊基、異戊基、新戊基或正己基。

其中，較佳使用乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基作為 R^2 基。

因此，使用於本發明之單體(A2)的較佳實例為含烷氧基之(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基二乙二醇酯或(甲基)丙烯酸乙氧基二乙二醇酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

這些含烷氧基之(甲基)丙烯酸酯可能個別或合併使用。

除了上述含烷氧基之(甲基)丙烯酸酯外，單體(A2)的實例尚包含具有1至18個碳原子之烷基的(甲基)丙烯酸酯，(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N,N-二甲基胺基乙酯、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基丙基丙烯醯胺、N,N-二乙基胺基丙基丙烯醯胺、N,N-二正丁氧基甲基丙烯醯胺、丙烯醯嗎啉、醋酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、羥甲基丙烯醯胺、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基甲基醚、順丁烯二酸酐、環氧乙烷及(甲基)丙烯酸酞甘基氧乙酯。這些較佳與含烷氧基之(甲基)丙烯酸酯合併使用。於此情形下，含烷氧基之(甲基)丙烯酸酯對其他可聚合單體的比率(重量比)較佳約為1/10至99/1。

使用於本發明之含羧基共聚物之含羧基之可聚合單體(A1)對與單體(A1)可共聚合之其他單體(A2)的比率(單體(A1)/單體(A2)的重量比)較佳為1/500至1/4，更佳為1/100至1/10。含羧基共聚物的重量平均分子量較佳為5萬至1百50萬，更佳為10萬至1百萬。

使用於本發明之含羧基共聚物能藉由共聚合特定比例之上述含羧基之可聚合單體(A1)及與單體(A1)可共聚合之其他單體(A2)而獲得之。此共聚合反應係根據溶液聚合反應進行之。

溶液聚合反應係藉由添加適量的溶劑如醋酸乙酯，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

聚合反應起始劑如偶氮雙異丁腈，至上述單體 (A1) 與 (A2) 的混合物中，於室溫在氮氣流下攪拌此混合物約 30 min，於 40 至 100℃ 進行反應約 4 至 10 hr。與乳液聚合反應相較下，此溶液聚合反應具有不需要乳化劑及增稠劑之優點，因而能夠降低雜質離子量，使能夠輕易地進行聚合反應條件的控制及所獲得聚合物組成物的改變。而且，實現使得令人驚異的效果。與由乳液聚合反應所製得之聚合物相較下，由溶液聚合反應所製得之聚合物具有強剪切方向之作用。

上述含羧基之共聚物可個別或合併使用。

中和劑 (A3) 係用來中和部份或所有上述含羧基共聚物的羧基以賦與含羧基共聚物親水性或水溶解性。將對晶圓有害的離子雜質列入考慮，較佳使用其分子中不含任何金屬及鹵素的化合物作為中和劑 (A3)。雖然能使用各種鹼性化合物，但本發明中較佳使用未取代或經取代之胺。其中，特佳為水可溶之胺化合物。

上述胺化合物的實例包含氨，呈現鹼性之銨鹽及呈現鹼性之有機胺基化合物、一級胺如單乙胺及單乙醇胺；二級胺如二乙胺及二乙醇胺；三級胺如三乙胺、三乙醇胺、N,N-二甲基甲醯胺二乙基縮醛、N,N,N'-三甲基伸乙二胺、N-甲基二乙醇胺及 N,N-二乙基羥基胺；分子中具有複數個 N 之胺基化合物，如二胺及聚伸乙基亞胺；以及環狀胺基化合物如吡啶。

本發明中較佳使用三乙醇胺及 N,N-二甲基甲醯胺二乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

基縮醛。

上述中和劑可個別或合併使用。

以每莫耳上述含羧基共聚物的羧基計，中和劑(A3)較佳用量為0.0001至1莫耳，更佳為0.01至0.5莫耳。

交聯劑(A4)係用來部份地交聯上述含羧基共聚物。能使用作為交聯劑(A4)者，例如，分子中具有縮水甘油基之化合物，例如，環氧交聯劑如新戊二醇二縮水甘油基醚、聚乙二醇二縮水甘油基醚、雙酚A二縮水甘油基醚、雙酚F二縮水甘油基醚、酞酸二縮水甘油酯、二聚物酸二縮水甘油基醚、異氰尿酸三縮水甘油酯、二甘油三縮水甘油基醚、山梨糖醇四縮水甘油基醚、N,N,N',N'-四縮水甘油基-間-二甲苯二胺，1,3-雙(N,N-二縮水甘油基胺基甲基)環己烷及N,N,N',N'-四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷；分子中具有異氰酸根基之化合物，例如，異氰酸酯交聯劑如伸甲苯基二異氰酸酯及二苯基甲烷二異氰酸酯；脛甲基交聯劑如蜜胺及酚；螯合交聯劑；以及氮雜環丙烷交聯劑。

進行含羧基共聚物與交聯劑(A4)之部份交聯能夠調整所獲得之感壓黏著劑的剝離強度至適當值，及能夠製造於水中膨潤而不會溶解於其中之感壓黏著劑。

以每莫耳上述含羧基共聚物的羧基計，交聯劑(A4)的較佳用量為0.001至1.0莫耳，更佳為0.01至0.75莫耳。

使用於本發明之感壓黏著劑組成物(1)包括含羧基之共聚物及上述成分(A3)和(A4)作為主要成分，且能藉由適當地一起混合這些成分而獲得之。較佳為，含羧基之共聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

物首先與中和劑(A3)混合，之後，再添加交聯劑(A4)至此混合物，因而交聯含羧基之共聚物。

含羧基之共聚物與中和劑(A3)的混合係在，例如，於室溫藉由直接或在以溶劑(例如，醇或丙酮)稀釋後將中和劑(A3)添加至含羧基之共聚物，之後，於5至40℃攪拌此混合物至少25min而進行。

再者，於室溫將交聯劑(A4)直接或以溶劑(例如，甲苯，醋酸乙酯或異丙醇)稀釋後，添加至上述獲得之混合物，於5至40℃攪拌至少5min，因而獲得本發明之感壓黏著劑組成物(1)。

由此獲得之感壓黏著劑組成物(1)為溶劑型且為沒有使用任何一點點界面活性劑即可溶於水(於水中可膨潤)之感壓黏著劑組成物。此感應黏著劑組成物具有優異之水沖洗性且在剝離感壓黏著劑片時呈現極小值之剝離起電電壓，此乃因賦與感壓黏著劑聚合物本身親水性之故。而且，在未進行水可溶聚合物與(甲基)丙烯酸聚合物的聚合物摻合下，賦與感壓黏著劑組成物(1)水溶解度(水膨潤性)，使得在感壓黏著劑片剝離時可能發生之膠殘留物的量極小。

本發中可使用下列感壓黏著劑組成物作為親水性感壓黏著劑(A)，以取代上述感壓黏著劑組成物(1)。

(2)包括感壓黏著劑及界面活性劑之親水性感壓黏著劑組成物。

該感壓黏著劑並無特別限制，而能使用，例如，已知

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

之含有天然橡膠，聚異丁烯、聚異戊間二烯、其主要成分為化合物如丙烯酸酯之合成樹脂或合成橡膠作為基質聚合物之感壓黏著劑等。

較佳使用聚烯烴二醇界面活性劑作為界面活性劑。其實例包含聚乙二醇烷基苯基醚、聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯及聚丙二醇聚乙二醇醚。較佳使用其HLB值為8至18者。上述聚烯烴二醇界面活性劑可個別或合併使用。

以每100重量份感壓黏著劑計，希望添加約0.1至10重量份，特別是0.5至8重量份之聚烯烴二醇界面活性劑。

上述感壓黏著劑組成物(2)之實例細節見述於，例如，日本專利公開公報第62(1987)-101678號。

(3)乳液型感壓黏著劑

本文所用"乳液型感壓黏著劑"一詞係指藉由添加乳化劑、去離子水及聚合反應起始劑至(甲基)丙烯酸酯單體如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸2-乙基己酯中，於水中進行乳液聚合反應所獲得之感壓黏著劑。能順應所需之黏著強度選擇適合之單體組成物。由聚合反應所獲得之乳液型感壓黏著劑通常具有20至60重量%之固體含量。

依據需求，可添加水可溶有機化合物及/或非離子性界面活性劑至上述乳液型感壓黏著劑中。

適合之水可溶有機化合物的實例包含二乙二醇單丁基醚、三乙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚及二乙二醇單丁基醚醋酸酯。其中，較佳為具有100℃或更高，特別是150

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

℃ 或更高沸點之水可溶有機化合物。

適合之非離子性界面活性劑的實例包含聚氧乙烯辛基酚醚、鏈烷醇醯胺、聚氧乙烯壬基酚醚。聚乙二醇及聚乙氧基月桂基醚。

當使用水可溶有機化合物時，每100重量份乳液型感壓黏著劑，較佳添加1至100重量份，更佳為5至50重量份的用量。

當使用非離子性界面活性劑時，以每100重量份乳液型感壓黏著劑計，較佳添加0.01至50重量份，較佳為0.1至10重量份的用量。

上述感壓黏著劑組成物(3)之實例細節見於述於，例如，日本專利公報第1(1989)-51511號。

(4)包括感壓黏著劑及水可溶聚合物之親水性感壓黏著劑組成物。

丙烯酸感壓黏著劑或橡膠感壓黏著劑能適用為感壓黏著劑。尤其，較佳為可交聯之丙烯酸感壓黏著劑。

雖然能使用各種聚合物作為水可溶聚合物，但較佳為能夠發揮界面活性劑功能及增塑劑功能者，如聚丙二醇。特佳為二醇或三醇型之聚丙二醇。

以每100重量份感壓黏著劑計，水可溶聚合物的添加量較佳為約0.1至50毫重份，更佳為1至20重量份。

上述感壓黏著劑組成物(4)之實例細節見述於，例如，日本專利公開公報第5(1993)-335288號。

能量束可聚合物(B)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

使用於本發明之能量束可聚合化合物(B)為其分子中具有至少一個能量束可聚合碳-碳雙鍵之化合物，此化合物較佳具有100至50,000，更佳為500至30,000，最佳為1000至20,000之重量平均分子量，且能藉由以能量束照射而予以聚合者。

例如，揭示於日本專利公開公報第60(1985)-196,956號及日本專利公開公報第60(1985)-223,139號之能量束可聚合化合物可廣泛使用作為上述能量束可聚合化合物(B)。能量束可聚合化合物(B)的實例包含三羥基甲基丙烷三丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯，季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇單羥基五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯及市面可購得之低聚酯丙烯酸酯。

除了上述丙烯酸酯化合物外，亦能使用尿烷丙烯酸酯低聚物作為能量束可聚合化合物。尿烷丙烯酸酯低聚物能藉由使聚酯或聚醚型多醇化合物與聚異氰酸酯化合物如2,4-伸甲苯基二異氰酸酯、2,6-伸甲苯基二異氰酸酯、1,3-伸二甲苯基二異氰酸酯、1,4-伸二甲苯基二異氰酸酯或二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯反應以獲得具異氰酸酯終端之尿烷預聚物，再藉由使此具異氰酸酯終端之尿烷預聚物與含羥基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯如丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、聚乙二醇丙烯酸酯或聚乙二醇甲基丙烯酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

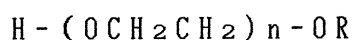
線

五、發明說明 (14)

反應而獲得之。

這些尿烷丙烯酸酯中，本發明較佳為使用親水性尿烷丙烯酸酯化合物。例如，較佳使用其分子中含有至少一個羥基之(甲基)丙烯酸酯、有機聚異氰酸酯與具有一個羥基之聚乙二醇單烷基醚的反應產物。

上述聚乙二醇單烷基醚為以下式表示之化合物：



式中，R表示低級烷基，n為3至40之整數。

這些較佳尿烷丙烯酸酯化合物的細節見述於，例如，日本專利公開公報第6(1994)-287260號。

本發明之感壓黏著劑組成物中，以每100重量份親水性感壓黏著劑(A)計，能量束可聚合化合物(B)的用量較佳為10至200重量份，更佳為50至150重量份，最佳為70至120重量份。這些用量中，所獲得感壓黏著劑的初始黏著強度大，而以能量束照射時黏著強度陡然降低，因此促使自被黏物剝離而避免感壓黏著劑殘留在被黏物的表面。

當能量束可聚合化合物(B)的用量小於10重量份時，以能量束照射時黏著強度之降低無法令人滿意。另一方面，當用量超過200重量份時，有以水難以移除感壓黏著劑之不利可能性。

光聚合反應起始劑(C)

當藉由光照射進行固化時，本發明之能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物能以光聚合反應起始劑(C)予以摻雜。藉由光照射之聚合反應/固化期間及光劑量可藉由光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

聚合反應起始劑 (C) 之摻雜而降低。

適合之光聚合反應起始劑 (C) 的實例包含 1-羥基環己基苯基酮、苯偶因 (benzoin)、苯偶因甲基醚、苯偶因乙基醚、苯偶因異丙基醚、苯甲基二苯基硫化物、四甲基秋蘭姆單硫化物、偶氮雙異丁腈、二苯甲基、二乙醯基及 β -氯蒽醌。

以每 100 重量份能量束可聚合化合物 (B) 計，光聚合反應起始劑 (C) 的用量較佳為 0.05 至 15 重量份，特別是 0.1 至 10 重量份，更特別是 0.5 至 5 重量份。

其他成分

並且，為了調整感壓黏著劑之黏著強度、黏結強度、黏性、分子量、分子量分佈、彈性、玻璃轉移溫度、親水性、耐水性等，本發明之能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物可依據需求，以不損及本發明目的之用量，以親水性增塑劑如水可溶多元醇、增黏劑、顏料、染料、消泡劑、防腐劑等予以摻雜。這些其他成分的添加量雖然視添加個別成分的特別目的而定，但每 100 重量份成分 (A)，其添加量較佳為約 0.01 至 20 重量份。

能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物

本發明之能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物可藉由慣用方法一起摻合上述親水性感壓黏著劑 (A) 及能量束可聚合化合物 (B)，選擇性地加上上述光聚合反應起始劑 (C) 與其他成分而獲得。

此能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物可藉由以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

能量束照射予以固化至剝離後殘留在被黏物上之感壓黏著劑量極度減少之程度。

例如，使用紫外線及電子束作為能量束。能量束劑量視感壓黏著劑的配方及所施加能量束的種類而異。例如，使用紫外線時，其劑量較佳為約40至200W/cm。使用電子束時，其劑量較佳為約10至1000krad。此能量束照射實現本發明組成物黏著強度之顯著降低。例如，能量束照射前，本發明組成物對半導體晶圓之鏡表面的黏著強度為約100至1000g/25mm，可進行控制使得能量束照射後之黏著強度為能量束照射前之約0.5至50%。

而且，本發明之感壓黏著劑組成物，即使在以能量束予以固化後，由於親水性感壓黏著劑(A)而仍保持親水性。

例如，當使用上述感黏著劑組成物(1)作為親水性感壓黏著劑(A)時，親水性感壓黏著劑聚合物於交聯狀態有限地膨潤。此感壓黏著劑聚合物即使在以能量束照射後仍然膨潤，使得即使感壓黏著劑殘留在晶圓表面，亦能進行沖洗。當使用感壓黏著劑組成物(2)至(4)時，藉由界面活性劑及水可溶聚合物的作用使水滲入感壓黏著劑與晶圓的界面。

茲評估感壓黏著劑的親水性如下。亦即，僅將感壓黏著劑黏附至被黏物(鏡晶圓)，再浸漬於23℃水中。測量感壓黏著劑溶解或膨潤於水中以自被黏物完全地移除所需的時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

為了移除拋光粉塵，舉例而言，通常有以水沖洗經拋光之晶圓的步驟。

由步驟可用性的觀點視之，本發明之感壓黏著劑組成物較佳在30min內，特別是10min內自被黏物移除。當耗費超過30min時，生產率可能不利地降低。

由上可清楚看出，本發明之感壓黏著劑組成物即使在以能量束予以固化後仍具備親水性，使得即使固化後感壓黏著劑殘留在被黏物表面，亦能藉由簡單的水洗移除殘留之感壓黏著劑。

感壓黏著劑片

本發明之感壓黏著劑片包括基材及附加在其上之由上述感壓黏著劑組成物所組成之感壓黏著劑層。

雖然上述基材並無特別限制，但可選自下述者，例如，聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯、聚氯乙烯、氯乙烯共聚物、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚胺基甲酸酯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、離聚物樹脂、乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物、聚苯乙烯及聚碳酸酯之膜材、由交聯彼等所製得之膜材以及由其層合物所組成之膜材。再者，依據需求，能使用將上述膜材著色所製得之膜材，氟樹脂膜材等。基材的厚度通常為約50至500 μm ，較佳為約80至300 μm 。當基材的厚度更小時，感壓黏著劑片的表面保護能力有劣化的危險。

本發明之感壓黏著劑片能藉由依據使用垂點狀塗覆機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

、照相製版塗覆機、壓模塗覆機、反轉塗覆機等之慣用技術，以上述感壓黏著劑組成物塗覆適當厚度之各種基材，再乾燥此組成物以於基材上形成感壓黏著劑層而獲得。該為需要時，可在感壓黏著劑層上施加剝離片。

雖然視用途而變，但感壓黏著劑層的厚度通常為約 10 至 50 μm ，較佳為約 20 至 40 μm 。當感壓黏著劑層的厚度更小時，感壓黏著劑片的表面保護能力有劣化的危險。

本發明感壓黏著劑片的構型並無限制，此感壓黏著劑片可具有，例如，膠帶或標籤之形式。

本發明之上述感壓黏著劑片能適用於保護晶圓等之表面。

亦即，包括上述組成分之感壓黏著劑片防止拋光粉塵、切割粉塵等在晶圓加工步驟期間滲入感壓黏著劑層與被黏物表面的界面，由而能夠令人滿意地保護晶圓表面。而且，不僅在所需之加工完成後能自晶圓輕易地剝離感壓黏著劑片，而且即使感壓黏著劑黏附且留在晶圓表面上，亦能以水輕易地沖走殘留之感壓黏著劑。

使用方法

本發明之上述感壓黏著劑片能適用作為表面保護片，特別是，在晶圓加工期間。以下將說明使用本發明之感壓黏著劑片地拋光晶圓背面的方法。

感壓黏著劑片的上表面配置剝離層時，移除剝離層。接著，使背面欲被拋光之晶圓黏附至感壓黏著劑片之感壓黏著劑層。此黏附係使晶圓的圖形表面與感壓黏著劑層接

五、發明說明 (19)

觸。

以此形式，藉由研磨機等拋光晶圓背面，由而不僅移除產生在晶圓背面之任何氧化物層，而且亦將晶圓調整至所希望之厚度。此步驟期間，噴灑純水至晶圓，由而自晶圓沖走拋光粉塵及吸收拋光期間所產生的熱。

在拋光完成後，自晶圓剝離感壓黏著劑片。本發明之感壓黏著劑片中，如前述可清楚得知，藉由以能量束照射能使黏著強度降至極低之程度，使得能自晶圓表面輕易地剝離感壓黏著劑片。再者，即使感壓黏著劑在剝離感壓黏著劑片後仍留在晶圓表面上，亦能以純水輕易地沖走殘留之感壓黏著劑。

概言之，本發明之感壓黏著劑片之感壓黏著劑層係由含有特定成分之感壓黏著劑組成物所組成，使得藉由以能量束照射極度降低黏著強度，由而能夠輕易地進行剝離。而且，即使感壓黏著劑留在晶圓表面，亦能以純水輕易地沖走殘留之感壓黏著劑而無需使用有機溶劑如三氯乙烯。因此，無對人類健康不良影響或造成環境污染之危險。雖然習知技藝需要以有機溶劑如三氯乙烯沖洗黏附著感壓黏著劑之晶圓表面，之後，再以水沖洗之兩步驟，但是本發明，舉例而言，在超音波沖洗機中，僅以水沖先黏附著感壓黏著劑之晶圓表面即可令人滿意，因此，本發明以一步驟即能完成沖洗。再者，在晶圓背面拋光期間，本發明之感壓黏著劑片以令人滿意之黏著強度黏附至晶圓，由而能避免晶圓拋光粉塵滲入晶圓表面與感壓黏著劑片間之界面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

以使形成在晶圓表面上之圖形破裂。

發明功效

本發明之感壓黏著劑組成物具備能量束固化性與親水性，因此，藉由以能量束照射可極度地降低黏著強度，而能夠自被黏物輕易地剝離感壓黏著劑片。再者，即使為了某些原因而使感壓黏著劑留在被黏物表面，亦能藉由以水沖洗而輕易移除殘留之感壓黏著劑。

實施例

以下將參照絕不侷限本發明範圍之下述實施例進一步說明本發明。

於以下實施例及比較例中，以下述方式評估"殘留顆粒"、"水洗性"及"黏著強度"。

殘留顆粒之測量

使下述各實施例及比較例所獲得之感壓黏著劑片於23℃/65%RH大氣下，藉由在其上往復移動2kg橡膠滾輪而黏附至4吋矽晶圓之鏡表面，再使之靜置20min。由基材膜之側，以設置在距離感壓黏著劑片10cm之高壓汞燈(80w/cm)放射出之紫外線，以5m/min之線速度照射感壓黏著劑片。之後，剝離感壓黏著劑片。使用雷射表面檢測儀器(日立電子工程公司出品之LS5000)測量留在晶圓表面之具有至少0.27μm(直徑)之顆粒大小的顆粒數目。

水洗性

塗敷並乾燥僅由下述各實施例及比較例所製得之感壓黏著劑以獲得具有50μm厚度之塗層，切成20mm方形，黏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

附至鏡晶圓再使之靜置 20min。以設置在距離該層 10cm 之高壓汞燈 (80w/cm) 放射出之紫外線，以 5m/min 之線速度照射感壓黏著劑層。之後，使具有感壓黏著劑塗層之晶圓浸泡在常溫之純水中，測量欲移除感壓黏著劑所需的時間。

表中所示判斷係依據下列標準：

良好：<10min

適當：10至30min，及

失敗：>30min。

黏著強度

使下述各實施例及比較例所獲得之感壓黏著劑片藉由於 23℃ / 65% RH 大氣下，在其上往復移動 2kg 橡膠滾輪而黏附至半導體晶圓之背面 (以 #2000 予以拋光)，使之靜置 20min，再藉由萬能張力測試機 (Orientec 公司出品之 TENSILON/UTM-4-100)，以 300mm/min 之剝離速度予以剝離，由而測定 180° 剝離黏著強度 (g/25mm)。又，在相同條件下黏附感壓黏著劑片並使之靜置，再自基材膜側，以設置在距離感壓黏著劑片 10cm 之高壓汞燈 (80w/cm) 所放射出之紫外線，以 5m/min 之線速度照射感壓黏著劑片。之後，以相同方式測量 180° 剝離黏著強度。

所用之縮寫表示下列物質。

[能量束可聚合化合物]

B₁: 343.5 重量份六亞甲基二異氰酸酯三聚物 (商品名: Coronate HX, Nippon Polyurethane 公司出品)、166.3 重量份丙烯酸羥基丙酯及 190.3 重量份聚乙二醇單甲基醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

的反應產物 (80% 醋酸乙酯溶液) (重量平均分子量: 2500)。

B₂: 52.8重量份六亞甲基二異氰酸酯、10.7重量份季戊四醇及36.5重量份丙烯酸2-羥基乙酯的反應產物 (80% 醋酸乙酯溶液) (重量平均分子量: 2000)。

B₃: 51.8重量份氫化之仲甲基苯基二異氰酸酯、623.0重量份聚(環氧丁烷)二醇及25.2重量份丙烯酸2-羥基乙酯的反應產物 (40% 甲苯溶液) (重量平均分子量: 15,000)。
[光聚合反應起始劑]

C: 1-羥基環己基苯基酮 (商品名: Irgacure 184, Ciba-Geigy出品)。

實施例 1

[感壓黏著劑組成物之製備]

(1) 親水性感壓黏著劑之製造:

將3重量份丙烯酸、90重量份丙烯酸2-甲氧基乙酯、7重量份丙烯酸2-羥基乙酯、200重量份醋酸乙酯及0.5重量份偶氮雙異丁腈置入備有迴流冷凝器、攪拌器、溫度計、惰性氣體導入管及滴液漏斗之四頸燒瓶中。於氮氣流中攪拌此混合物30min, 再於60℃反應約8hr, 由而獲得含羧基之共聚物。

以固體含量計, 每100重量份上述所獲得之含羧基之共聚物, 添加1.25重量份 (每mol羧基0.2mol) 作為中和劑之三乙醇胺, 再令人滿意地攪拌之。

之後, 添加0.5重量份 (每mol羧基0.03mol) 作為交聯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (23)

劑之環氧交聯劑(商品名: Tetrad C, 三菱瓦斯化學公司出品)再令人滿意地攪拌之, 由而獲得親水性感壓黏著劑。

(2) 能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物之製造:

將 120 重量份能量束可聚合化合物 B1 及 4.8 重量份光聚合反應起始劑 C 添加至 101.75 重量份上述獲得之親水性感壓黏著劑, 再令人滿意地摻合之, 由而獲得能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物。

[感壓黏著劑片之製造]

以上述獲得之感壓黏著劑組成物塗覆 $110\ \mu\text{m}$ 厚聚乙烯膜經電暈處理之表面, 使得經乾燥之塗層厚度為 $20\ \mu\text{m}$ 。因此, 獲得具有 $130\ \mu\text{m}$ 總厚度之感壓黏著劑片。

以上述方法評估此感壓黏著劑片之"殘留顆粒"、"水洗性"及"黏著強度"。結果示於表 2。

實施例 2

[感壓黏著劑組成物之製備]

(1) 親水性感壓黏著劑之製造:

以與實施例 1 相同之方式獲得親水性感壓黏著劑, 但中和劑三乙醇胺的添加量改為 1.75 重量份 (每 mol 羧基 0.3 mol)。

(2) 能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物之製造:

以固體含量計, 每 102.25 重量份上述獲得之親水性感壓黏著劑, 添加 120 重量份能量束可聚合化合物 B2 及 4.8 重量份光聚合反應起始劑 C, 再令人滿意地摻合之, 由而獲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (24)

得能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物。

[感壓黏著劑片之製造]

以與實施例1相同之方式獲得感壓黏著劑片。結果示於表2。

實施例3

[感壓黏著劑組成物之製備]

(1)親水性感壓黏著劑之製造：

以與實施例1相同之方式進行聚合反應，但單體混合物改為10重量份丙烯酸、5重量份丙烯酸2-羥基乙酯、80重量份丙烯酸丁酯及5重量份丙烯酸甲酯。添加9重量份（每mol羧基0.4mol）三乙醇胺至所得聚合物，再令人滿意地攪拌之。

之後，添加1重量份（每mol羧基0.02mol）作為交聯劑之環氧交聯劑（商品名：Tetrad C，三菱瓦斯化學公司出品），再令人滿意地攪拌之，由而獲得親水性感壓黏著劑。

(2)能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物之製造：

以固體含量計，每110.0重量份上述獲得之親水性感壓黏著劑，添加100重量份能量束可聚合化合物B1及4重量份光聚合反應起始劑C，再令人滿意地摻合之，由而獲得能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物。

[感壓黏著劑片之製造]

以與實施例1相同之方式獲得感壓黏著劑片。結果示於表2。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

實施例 4

[感壓黏著劑組成物之製備]

(1)親水性感壓黏著劑的製造：

以與實施例 1 相同之方式獲得親水性感壓黏著劑。

(2)能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物之製造：

每 102.25 重量份上述獲得之親水性感壓黏著劑，添加 120 重量份能量束可聚合化合物 B3 及 4.8 重量份光聚合反應起始劑 C，再令人滿意地摻合之，由而獲得能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物。

[感壓黏著劑片之製造]

以與實施例 1 相同之方式獲得感壓黏著劑片。結果示於表 2。

比較例 1

[感壓黏著劑組成物之製備]

(1)感壓黏著劑之製造：

聚合 5 重量份丙烯酸 2-羥基乙酯與 95 重量份丙烯酸丁酯。對其添加 0.2 重量份作為交聯劑之異氰酸酯交聯劑（商品名：Coronate L，Nippon Polyurethane 公司出品），再令人滿意地攪拌之。因此，獲得感壓黏著劑。

(2)能量束可固化感壓黏著劑組成物之製造：

以固體含量計，每 100.2 重量份上述獲得之感壓黏著劑，添加 100 重量份能量束可聚合化合物 B1 及 4 重量份光聚合反應起始劑 C，再令人滿意地摻合之，由而獲得能量束可固化之感壓黏著劑組成物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

[感壓黏著劑片之製造]

以與實施例 1 相同之方式獲得感壓黏著劑片。結果示於表 2。

比較例 2

重複實施例 1 之相同程序，但不使用中和劑三乙醇胺且能量束可聚合化合物 B1 的添加量改為 100 重量份。結果示於表 2。

表 1

	感壓黏著劑 (重量份)	能量束可聚合化合物 (重量份)			光聚合反應起始劑 (重量份)
		B 1	B 2	B 3	
實施例 1	101.75	120	-	-	4.8
實施例 2	102.25	-	120	-	4.8
實施例 3	110.0	100	-	-	4
實施例 4	102.25	-	-	120	4.8
比較例 1	100.2	100	-	-	4
比較例 2	100.2	100	-	-	4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明 (27)

實施例的感壓黏著劑為親水性而比較例者為疏水性。

表 2

	殘留顆 粒數目	水洗性		UV照射 前之黏 著強度	UV照射 後之黏 著強度
	(數目 / 4" 晶圓) > 0.27 μ m)	移除所 需的時 間	判斷	(g / 25 mm) 對 SUS, JIS	(g / 25 mm) 對 SUS, JIS
實施例 1	18	2 min	良好	350	15
實施例 2	12	9 min	良好	400	5
實施例 3	23	27 min	適當	380	20
實施例 4	30	12 min	適當	450	25
比較例 1	27	> 2 hrs	失敗	320	10
比較例 2	17	> 2 hrs	失敗	340	15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

四、中文發明摘要 (發明之名稱 能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物及其用途)

一種能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物，包括親水性感壓黏著劑 (A) 及能量束可聚合化合物 (B)，及依據需求選擇性地添加在一起之光聚合反應起始劑 (C)。因此，本發明提供一種適用於晶圓表面保護片之感壓黏著劑組成物，即使在感壓黏著劑片剝離後殘留在晶圓表面上之感壓黏著劑，其亦能藉由以水沖洗而輕易地移除任何殘留之感壓黏著劑。

英文發明摘要 (發明之名稱：ENERGY BEAM CURABLE HYDROPHILIC PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND USE THEREOF)

An energy beam curable hydrophilic pressure sensitive adhesive composition comprising a hydrophilic pressure sensitive adhesive (A) and an energy beam polymerizable compound (B), optionally together with a photopolymerization initiator (C) added according to necessity. Thus, a pressure sensitive adhesive composition suitable for use in a wafer surface protective sheet is provided, which enables easily removing any residual pressure sensitive adhesive by washing with water, even if a pressure sensitive adhesive remains on a wafer surface after peeling of a pressure sensitive adhesive sheet.

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫各欄)

裝

訂

線

附件
四

中華民國八十七年八月三日 第87113958號專利申請案

申請專利範圍修正本

(90年8月3日)

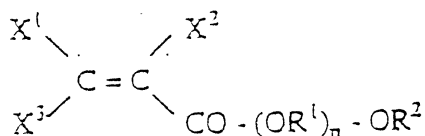
1. 一種能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物，包括親水性感壓黏著劑(A)及能量束可聚合化合物(B)，

其中親水性感壓黏著劑(A)係由以下形成之感壓黏著劑組成物所組成：

根據溶液聚合反應藉由聚合含羧基之可聚合單體(A1)及與含羧基之可聚合單體(A1)可共聚合之另一單體(A2)所獲得之含羧基之共聚物、該另一單體(A2)具有至少一個可聚合之碳-碳雙鍵選自三級胺之中和劑(A3)、以及

交聯劑(A4)。

2. 如申請專利範圍第1項之能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物，其中與含羧基之可聚合單體可共聚合之另一單體(A2)為以下式表示之化合物：



式中， X^1 、 X^2 及 X^3 各自表示氫或甲基； R^1 示具有2至12個碳原子之二價烴基； R^2 示具有1至10個碳原子之烴基；及 n 為1至10。

3. 如申請專利範圍第1項之能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物，進一步包括光聚合反應起始劑(C)。

經濟部中央標準局員工福利委員會印製

4. 如申請專利範圍第2項之能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物，進一步包括光聚合反應起始劑(C)。
5. 一種感壓黏著劑片，包括以如申請專利範圍第1項之能量束可固化親水性感壓黏著劑組成物塗覆之基材。
6. 一種感壓黏著劑片，包括以如申請專利範圍第2項之能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物塗覆之基材。
7. 一種感壓黏著劑片，包括以如申請專利範圍第3項之能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物塗覆之基材。
8. 一種感壓黏著劑片，包括以如申請專利範圍第4項之能量束可固化之親水性感壓黏著劑組成物塗覆之基材。