



(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 I461501 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：100146596

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl. : C09J151/06 (2006.01)

C09J7/02 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/20 美國

61/424,860

(71)申請人：漢高智慧財產控股公司 (德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)

德國

(72)發明人：李炳喆 LEE, BYOUNGCHUL (KR)；江保林 CHIANG, PAULINE (US)；貝克 凱文 BECKER, KEVIN (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 4271223

審查人員：張展璋

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 13 頁

(54)名稱

光可固化切割黏晶膠帶

PHOTOCURABLE DICING DIE BONDING TAPE

(57)摘要

本發明係關於一種感壓黏合劑，其包含(A)具有側接碳-碳不飽和鍵的感壓黏著聚合物及(B)經碳-碳不飽和鍵封端的疏水聚合物。在一實施例中，該等疏水聚合物係經乙烯基封端之聚二甲氧基矽氧烷聚合物及/或經乙烯基封端之氟聚合物，其降低感壓黏合劑與黏附體之間的相互作用且極佳地釋離固化後的感壓黏合劑。

A pressure sensitive adhesive comprising (A) pressure sensitive adhesive polymers having pendant carbon-carbon unsaturation and (B) hydrophobic polymers terminated with carbon-carbon unsaturation. In one embodiment the hydrophobic polymers are vinyl terminated polydimethoxyl siloxane polymers and/or vinyl terminated fluoropolymers reduces the interaction of the pressure sensitive adhesive with adherends and provides excellent release of the pressure sensitive adhesive after cure.

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：100146596

※申請日：100.12.15

※IPC 分類：C09J 15/06 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

H16 21/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光可固化切割黏晶膠帶

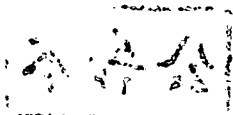
PHOTOCURABLE DICING DIE BONDING TAPE

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種感壓黏合劑，其包含(A)具有側接碳-碳不飽和鍵的感壓黏著聚合物及(B)經碳-碳不飽和鍵封端的疏水聚合物。在一實施例中，該等疏水聚合物係經乙烯基封端之聚二甲氧基矽氧烷聚合物及/或經乙烯基封端之氟聚合物，其降低感壓黏合劑與黏附體之間的相互作用且極佳地釋離固化後的感壓黏合劑。

三、英文發明摘要：

A pressure sensitive adhesive comprising (A) pressure sensitive adhesive polymers having pendant carbon-carbon unsaturation and (B) hydrophobic polymers terminated with carbon-carbon unsaturation. In one embodiment the hydrophobic polymers are vinyl terminated polydimethoxyl siloxane polymers and/or vinyl terminated fluoropolymers reduces the interaction of the pressure sensitive adhesive with adherends and provides excellent release of the pressure sensitive adhesive after cure.



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於製造半導體裝置且塗佈於聚烯烴基膜上之光可固化感壓黏合劑。

【先前技術】

初步製造的半導體晶圓(例如自矽或砷化鎵製得的晶圓)之尺寸係大於個別半導體中所使用的尺寸。通常藉由研磨使晶圓減薄，並將其切割成細小的個別半導體晶粒，然後將其等轉移並黏附至所需基板上。為在此等操作期間支撐該晶圓，及簡化將晶粒黏附至所需基板之過程，將該晶圓黏附至具有晶粒結合黏附層及感壓黏合劑層之支撐膠帶，其中該感壓黏合劑層係處於該黏附層與該支撐膠帶之間。

在製造操作後，藉由UV照射使該感壓黏合劑層固化及硬化，以使其自將用於黏結晶粒的黏附層脫落。在此等操作中，重要的是控制感壓黏合劑之黏著力，以使其在光固化之前緊密黏附及在光固化後完整且容易地脫落。對於後續製造步驟而言，固化後的完整脫落能力係尤其重要。習知的UV可固化感壓黏合劑並不一定實現完整的分離，因此需要用於半導體製造之脫落性能經改善之黏合劑。

【發明內容】

本發明係一種感壓黏合劑組合物，其包含(A)具有側接碳-碳不飽和鍵的感壓黏著聚合物及(B)經碳-碳不飽和鍵封端的疏水聚合物。在一實施例中，該等疏水聚合物係經乙烯基封端之矽氧烷聚合物及/或經乙烯基封端之氟聚合

物。在另一實施例中，該感壓黏合劑另外包含使該組合物部分交聯之有效量的聚異氰酸酯。

矽氧烷聚合物及氟聚合物之高疏水性降低該感壓黏合劑與黏附體之間的相互作用且極佳地釋離固化後的感壓黏合劑。在該等疏水聚合物之所有末端上存在的不飽和鍵確保疏水組份(B)與含側接碳-碳不飽和鍵的感壓黏著聚合物(A)反應。如果該疏水聚合物鏈只有一個末端係不飽和，則任何未反應的疏水聚合物遷移至黏附體(基板)表面並引起污染的可能性增加。

在一實施例中，含有側接碳-碳不飽和鍵的感壓黏著聚合物(A)係具有聚烯系主鏈及至少一個側接丙烯醯胺基甲酸酯基的聚合物。該側接的丙烯醯胺基甲酸酯基在曝露於光化輻射及/或化學引發時起反應。該聚烯系主鏈係由烯系不飽和單體之加成聚合所形成的烴鏈。

【實施方式】

在一方法中，藉由以下步驟來製備本發明之感壓黏著聚合物(A)：(1)在足以引發烯系不飽和基團之加成聚合的條件下，使具有烯系不飽和鍵之異氰酸酯單體單獨聚合或與其他烯系不飽和單體組合地聚合，由此形成具有聚烯系鏈及側接異氰酸酯基之前體聚合物，及(2)使該前體聚合物之聚烯系鏈之側接異氰酸基與含丙烯醯基之活性氫化合物反應。此方法及所得化合物係揭示於美國專利案第4,343,919號中。

適用於上述反應的異氰酸酯單體係具有異氰酸酯基及可

經歷自由基引發型加成聚合之烯系不飽和基團的單體。代表性異氰酸酯係 α,β -烯系不飽和羧酸之異氰酸基烷基酯、單亞乙烯基芳基異氰酸酯及單亞乙烯基芳基甲基異氰酸酯。

示例性異氰酸基烷基酯包括甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯、丙烯酸2-異氰酸基乙酯、甲基丙烯酸3-異氰酸基丙酯、甲基丙烯酸1-甲基-2-異氰酸基乙酯及丙烯酸1,1-二甲基-2-異氰酸基乙酯。示例性單亞乙烯基芳族異氰酸酯及單亞乙烯基芳基甲基異氰酸酯包括苯乙烯異氰酸酯及乙烯基苯甲基異氰酸酯。

適合與該等異氰酸酯化合物聚合之烯系不飽和單體係任何對異氰酸酯基呈惰性的烯系不飽和單體。示例性烯系不飽和單體包括脂族共軛二烯烴(例如，丁二烯及異戊二烯)；單亞乙烯基芳族單體(例如，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(第三丁基)苯乙烯、氯苯乙烯、氰基苯乙烯及溴苯乙烯)； α,β -烯系不飽和羧酸之烷基酯(例如，甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯)； α,β -烯系不飽和腈、酞及醯胺(例如，丙烯腈、甲基丙烯腈、馬來酸酐、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-(二甲胺基甲基)丙烯醯胺)；乙烯基酯(例如，乙酸乙烯酯)；乙烯基醚；乙烯基酮；乙烯基及亞乙烯基鹵化物。本說明書另外例舉其他烯系不飽和單體。在一實施例中，該等烯系不飽和單體係選自由苯乙烯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸甲酯組成之群。

異氰酸酯單體對其他單體的相對比例並非特別重要，限制條件為：該前體聚合物中具有至少一個異氰酸酯基，較佳係至少兩個異氰酸酯基。通常存在約10至約50莫耳百分比之異氰酸酯單體及約50至約90莫耳百分比之其他單體（基於總單體計）。

該聚合物前體與活性氫丙烯醯化合物的反應係於胺基甲酸酯觸媒（例如，胺或有機金屬觸媒（如辛酸亞錫或二月桂酸二丁基錫））的存在下實施。用於實施該胺基甲酸酯反應的條件係熟悉此項技藝者所已知。該聚合物前體之異氰酸酯基的量較佳係化學計量或稍微超過該活性氫化合物之活性氫基團。

該活性氫丙烯醯化合物可係任何含有丙烯醯基及活性氫基團的化合物。示例性活性氫基團係-COOH、-OH、-NH₂、-NH-、-CONH₂、-SH及-CONH-。示例性活性氫單體包括丙烯酸胺基烴基酯及丙烯酸烴基烴基酯（例如，丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、丙烯酸胺基乙酯、N-(甲基)丙烯醯胺、N-(羥甲基)丙烯醯胺及N-(胺基甲基)丙烯醯胺）；丙烯酸；及丙烯酸巯基烷酯（例如丙烯酸巯基乙酯）。在一實施例中，該活性氫化合物係丙烯酸羥乙酯。

在另一方法中，藉由以下步驟來製備本發明之感壓黏著聚合物(A)：(1)在足以引發烯系不飽和基團之加成聚合的條件下，使含有烴基及烯系不飽和鍵的單體單獨聚合或與其他烯系不飽和單體組合地聚合，由此形成具有聚烯系鏈及側接烴基之前體聚合物；及(2)使該前體聚合物之聚烯系

主鏈之側接羥基與一或多種烯系不飽和異氰酸酯反應。此方法及所得化合物揭示於PCT專利申請案WO95/00573中。

適用於以上反應之含羥基單體係具有羥基及可經歷自由基引發型加成聚合之烯系不飽和基團的單體。代表性的含羥基單體係 α,β -烯系不飽和羧酸之羥烷基酯(例如丙烯酸羥烷基酯及甲基丙烯酸羥烷基酯)。在一實施例中，該等含羥基單體係丙烯酸2-羥乙酯(HEA)及丙烯酸羥丙酯(HPA)。

其他適宜的含羥基化合物係含有1至約20莫耳環氧烷之HEA及HPA之環氧乙烷及環氧丙烷衍生物；己內酯丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，其等為含有1至約6莫耳 ϵ -己內酯之HEA及HPA之 ϵ -己內酯衍生物；及HEA及HPA之羧酸封端加合物。

適合與該等含羥基化合物聚合之烯系不飽和單體係任何對羥基呈惰性之烯系不飽和單體。此等包括在本說明書之上文中所提到的與含異氰酸酯化合物反應的烯系不飽和化合物。其他實例化合物包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、庚酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、異戊酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、丁烯酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、亞油酸乙烯酯、亞麻仁油酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯

酯、油酸乙烯酯、萘二甲酸乙烯酯、環戊酸乙烯酯、特十碳酸乙烯酯、水楊酸乙烯酯、己二酸單乙烯酯、苯乙烯、乙烯基環己烷、乙烯基環戊烷、乙烯基甲苯、乙烯基蒽、3-乙烯基苄基氯、4-乙烯基聯苯、4-乙烯基-1-環己烯、乙烯基環辛烷、2-乙烯基萘、5-乙烯基-2-降冰片烯、1-乙烯基咪唑、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、1-乙烯基-2-吡咯啉酮、9-乙烯基吡啶、3-乙烯基苄基氯、氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、4-氯-1-丁烯、4,6-二氯-1-己烯、5-氟-2-己烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚、己基乙烯基醚、庚基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、2-甲基-1-丁基乙烯基醚、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α -氯丙烯酸、丁烯酸、富馬酸、檸檬酸、中康酸、衣康酸、及馬來酸。

該等前體聚合物係藉由熟悉此項技藝者已知的習知聚合技術製得。羥基單體對其他單體的相對比例並非特別重要，限制條件為：該前體聚合物中存在至少一個羥基，較佳至少兩個羥基。其他官能基(例如羧基及胺基)亦可存在於該等羥基官能性前體聚合物中。

與該前體聚合物反應的異氰酸酯化合物可係任何包含烯系不飽和基團及異氰酸酯基的化合物。可用於與該前體聚合物反應的烯系不飽和異氰酸酯的實例係(甲基)丙烯酸異氰酸基烷基酯(例如，甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯、甲基丙

烯酸3-異氰酸基丙酯、及類似物)；自二烯烴製得的單異氰酸酯(例如，1-(1-異氰酸基-1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙烯基)苯(p-TMI)、1-(1-異氰酸基-1-甲基乙基)-4-(1-甲基乙烯基)苯(m-TMI)、1-(1-異氰酸基-1-甲基丙基)-3-(1-甲基丙烯基)苯、1-(1-異氰酸基-1-甲基丙基)-4-(1-甲基丙烯基)苯、1-(1-異氰酸基-1-甲基丙基)-4-(1-甲基乙烯基)苯、1-(1-異氰酸基-1-乙基)-3-(1-乙烯基)苯、1-(1-異氰酸基-1-乙基)-4-(1-乙烯基)苯、及類似物)。關於該等異氰酸酯之製備方法，可參考美國專利案第2,718,516號、美國專利案第2,821,544號、美國專利案第4,377,530號及美國專利案第4,439,616號；某些異氰酸酯可自商業上購得。可使用多種烯系不飽和異氰酸酯的混合物。

儘管並非必需，但可使用化學計量不足的烯系不飽和異氰酸酯，以使聚合物中留下一些羥基官能基。通常避免過量的異氰酸酯，因為其會引入殘餘的未聚合單體。基於聚合物的重量計，使用至少約0.5%的烯系不飽和異氰酸酯。基於該前體聚合物的羥基含量計，藉由與烯系不飽和異氰酸酯反應所消耗的羥基官能基通常係至少約5%，且該量可高達90%。

在即將使用前將聚異氰酸酯添加至組合物中。適宜的聚異氰酸酯包括二異佛爾酮、甲苯二異氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、及1,5-萘二異氰酸酯(NDI)。

適合與該感壓黏著聚合物反應的疏水聚合物包括經乙烯基封端之聚二甲氧基矽氧烷及經乙烯基封端之氟聚合物。

經乙烯基封端之聚二甲氧基矽氧烷聚合物之實例包括購自Gelest的DMS-V46及DMS-52。經乙烯基封端之氟聚合物之實例包括Lumiflon 200及Lumiflon 552(Asahi Glass)與MOI的反應產物。Lumiflon 200及Lumiflon 552係聚合物主鏈上含有羥基的氟聚合物。該羥基與MOI反應且將不飽和碳-碳雙鍵併入氟聚合物主鏈中。該等疏水聚合物之存在量係最高佔該組合物之總固體含量之5重量百分比(但非0重量%)。通常將該等疏水聚合物與該感壓黏著聚合物於適宜溶劑(例如乙酸乙酯)中混合。

對照實例

自丙烯酸2-乙基己酯(14 g)、丙烯酸丁酯(63 g)、及丙烯酸-2-羥乙酯(23 g)於含有自由基引發劑之乙酸乙酯(100 g)中的共聚作用製備感壓黏合劑(PSA)並將其加熱至90°C(夾套溫度)直至反應完成。將異氰酸甲基丙烯醯氧基乙酯(24.10 g)及作為觸媒的二月桂酸二丁基錫(0.065 g)添加至該前體聚合物中，且使該組合物混合物在室溫下反應八小時。添加異佛爾酮二異氰酸酯(3.27 g)且使該混合物在室溫下另外反應30分鐘。將所得之PSA聚合物塗佈於PET釋離襯墊上。將所塗佈的PSA於室溫下層壓至聚烯烴基膜上以製得切割膠帶。將黏晶膜層壓至該切割膠帶上，以製得組合式切割黏晶膜。將該切割黏晶膜層壓至75 um厚的矽晶圓上，且使用含超薄金剛石刀片之切割鋸，以大於20,000 rpm的速度將該矽晶圓切割成複數個個別晶粒。

實例 1

自丙烯酸2-乙基己酯(14 g)、丙烯酸丁酯(63 g)、及丙烯酸-2-羥乙酯(23 g)於含有自由基引發劑之乙酸乙酯(100 g)中的共聚作用製備感壓黏合劑(PSA)並將其加熱至90℃(夾套溫度)直至反應完成。將經乙烯基封端之聚二甲氧基矽氧烷(DMS-V46)(1.0 g)、異氰酸甲基丙烯醯氧基乙酯(MOI)(24.10 g)及作為觸媒的二月桂酸二丁基錫(0.065 g)添加至該前體聚合物中，然後使該組合物混合物於室溫下反應八小時。添加異佛爾酮二異氰酸酯(3.27g)且使該混合物在室溫下另外反應30分鐘。將所得之PSA聚合物塗佈於PET釋離襯墊上。將所塗佈的PSA於室溫下層壓至聚烯烴基膜上以製得切割膠帶。將黏晶膜層壓至該切割膠帶上，以製得組合式切割黏晶膜。將該切割黏晶膜層壓至75 um厚的矽晶圓上，且使用含超薄金剛石刀片之切割鋸，以大於20,000 rpm的速度將該矽晶圓切割成複數個個別晶粒。

實例 2

自丙烯酸2-乙基己酯(14 g)、丙烯酸丁酯(63 g)、及丙烯酸-2-羥乙酯(23 g)於含有自由基引發劑之乙酸乙酯(100 g)中的共聚作用製備感壓黏合劑(PSA)並將其加熱至90℃(夾套溫度)直至反應完成。將經乙烯基封端之氟聚合物(LF200的加合物)及異氰酸甲基丙烯醯氧基乙酯(MOI)(24.10 g)及作為觸媒的二月桂酸二丁基錫(0.065 g)添加至該前體聚合物中，然後使該組合物混合物於室溫下反應八小時。(經乙烯基封端之氟聚合物係藉由使氟聚合物(10 g)(LF200)與1.5 gMOI反應而製得)(在一些樣品中，可將甲苯或二甲

苯用於該組合物中以助於安定該疏水聚合物)。添加異佛爾酮二異氰酸酯(3.27g)且使該混合物在室溫下另外反應30分鐘。將所得之PSA聚合物塗佈於PET釋離襯墊上。將所塗佈的PSA於室溫下層壓至聚烯烴基膜上以製得切割膠帶。將黏晶膜層壓至該切割膠帶上，以製得組合式切割黏晶膜。將該切割黏晶膜層壓至75 μm 厚的矽晶圓上，且使用含超薄金剛石刀片之切割鋸，以大於20,000 rpm的速度將該矽晶圓切割成複數個個別晶粒。

以下表格顯示含有疏水聚合物之實例1及2與不含疏水聚合物之對照實例相比較的性能結果。針銷高度越高，則拾取性能越差。

	對照組	實例1	實例2
用於釋離的疏水聚合物		矽氧烷聚合物 DMS-V46	氟聚合物 LF 200與 MOI之加合物
UV固化後黏晶膜之剝離強度	0.089 N/cm	0.052 N/cm	0.055 N/cm
由針銷高度所表示之拾取性能	>0.4 mm	0.2 mm	0.25 mm

七、申請專利範圍：

103年5月22日修正
劃線頁(本)

1. 一種感壓黏合劑組合物，其包含：

(A)具有側接碳-碳不飽和鍵的感壓黏著聚合物，其中該感壓黏著聚合物(A)具有聚烯系主鏈及至少一個側接丙烯醯基胺基甲酸酯基；及

(B) 經碳-碳不飽和鍵封端的疏水聚合物，其中該疏水聚合物(B)係經乙烯基封端之矽氧烷聚合物及/或經乙烯基封端之氟聚合物。

2. 如請求項1之感壓黏合劑組合物，其另外包含使該組合物之(A)及(B)聚合物部分交聯之有效量的聚異氰酸酯。
3. 如請求項2之感壓黏合劑組合物，其中該聚異氰酸酯係選自由二異佛爾酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、及1,5-萘二異氰酸酯組成之群。
4. 如請求項1之感壓黏合劑組合物，其中該組合物藉由UV輻射係光可固化。
5. 一種如請求項1之感壓黏合劑組合物之用途，其係用於光可固化切割黏晶膠帶。
6. 一種光可固化切割黏晶膠帶，其包含支撐層及晶粒結合黏附層，其中該支撐層與如請求項1之感壓黏合劑組合物接觸，該晶粒結合黏附層與該感壓黏合劑組合物接觸。
7. 如請求項6之光可固化切割黏晶膠帶，其中在光固化前該感壓黏合劑組合物緊密地黏附於該晶粒結合黏附層，且在光固化後該感壓黏合劑組合物從該晶粒結合黏附層

脫落。

8. 如請求項6之光可固化切割黏晶膠帶，其中該感壓黏合劑組合物藉由UV輻射係光可固化。