



(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 I863481 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：112128988

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 02 日

(51)Int. Cl. : **C08F2/38 (2006.01)** **C08F220/18 (2006.01)**
 C08F220/28 (2006.01) **C09J11/06 (2006.01)**
 C09J133/08 (2006.01) **C09J133/14 (2006.01)**
 C09J7/30 (2018.01) **H01L21/304 (2006.01)**

(30)優先權：2022/08/03 日本 2022-124248

(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)
 日本

(72)發明人：直田耕治 NAODA, KOJI (JP)；今井佑哉 IMAI, YUYA (JP)；丸野晃暉 MARUNO, KOKI (JP)；佐佐木一博 SASAKI, KAZUHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2017-66372A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

切割—晶粒接合一體型薄膜之製造方法

(57)摘要

一種具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂之製造方法，其包含：將含有含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)及(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)之原料單體群(M)進行可逆加成裂解鏈轉移(RAFT)聚合，得到共聚物(A-0)之步驟(i)；及在共聚物(A-0)所具有的側鏈羥基之一部分附加含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)，得到(甲基)丙烯酸樹脂之步驟(ii)。

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

切割－晶粒接合一體型薄膜之製造方法

【中文】

一種具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂之製造方法，其包含：將含有含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)及(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)之原料單體群(M)進行可逆加成裂解鏈轉移(RAFT)聚合，得到共聚物(A-0)之步驟(i)；及在共聚物(A-0)所具有的側鏈羥基之一部分附加含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)，得到(甲基)丙烯酸樹脂之步驟(ii)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

切割－晶粒接合一體型薄膜之製造方法

【技術領域】

【0001】本揭示之內容係關於一種用於黏著劑組成物的(甲基)丙烯酸樹脂之製造方法及黏著劑組成物之製造方法。

【先前技術】

【0002】以往，於半導體之製造步驟等中，使用各式各樣的黏著薄片。具體而言，有於半導體晶圓之背面研削(背面研磨)步驟中用於保護晶圓的保護薄片(背面研磨膠帶)、於從半導體晶圓到元件小片的切斷分割(dicing)步驟中使用的固定用薄片(切割膠帶)等。該等黏著薄片係貼附於作為被附體的半導體晶圓，在特定加工步驟結束後從被附體被剝離之再剝離型黏著薄片。

【0003】作為再剝離型黏著薄片的黏著劑層所用之黏著劑組成物，已知包含在(甲基)丙烯酸樹脂之側鏈中導入有能UV(紫外線)硬化的乙烯性不飽和基之樹脂。如此的黏著劑組成物係藉由UV照射引起交聯反應而硬化，黏著力降低。例如，專利文獻1(日本特開2018-138682號公報)中記載一種黏著膠帶，其含有在分子量分布(Mw/Mn)1.05～

2.5的活性自由基聚合聚合物，尤其在藉由使用有機碲聚合起始劑的活性自由基聚合而得的聚合物之側鏈中，導入有能紫外線硬化的聚合性基之(甲基)丙烯酸聚合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2018-138682號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0005】 為了縮短半導體製造步驟，使用再剝離型黏著薄片的切割膠帶與晶粒接合(接著劑層)成為一體的薄膜之切割-晶粒接合一體型薄膜。該薄膜例如係藉由將接著劑層貼附於半導體晶圓之背面，將源自切割膠帶的黏著劑層貼合於切割環而使用。其後，藉由切割刀切割半導體晶圓，得到單片化的半導體晶片。因此，源自切割膠帶的黏著劑層係要求在切割步驟中對接著劑層及切割環的高黏著力，另一方面，於半導體晶片的拾取步驟中，要求沒有黏著劑對各半導體晶片之殘留(殘膠)，可容易拾取附有接著劑片的半導體晶片。若黏著劑層對接著劑層的黏著力不充分，則因切割刀的高速旋轉而在接著劑層與黏著劑層之間發生剝離，同時接著劑層斷裂，發生接著劑層的切割端飛散之現象(DAF(Die attach film)飛散)。若黏著劑層對切割環的黏著力不充分，則發生因切削水的水流而切割環從黏

著劑層剝離之現象(環剝離)。

【0006】近年來，作為不使用切割刀之切割方法，隱形切割係受到注目。於隱形切割中，使雷射光聚光於晶圓內部，形成用於分割的起點(改質層)，在晶圓之背面貼附再剝離型黏著薄片，藉由將薄片冷卻擴張，而得到單片化的半導體晶片。於隱形切割中使用切割-晶粒接合一體型薄膜時，藉由冷卻擴張而將晶圓及接著劑層單片化。若在冷卻擴張步驟中亦黏著劑層的黏著力不充分，則因擴張時的衝擊及應力而接著劑層的外周部斷裂，發生切割端飛散之現象(DAF飛散)，或發生附接著劑片的晶片之端部與黏著劑層之剝離(晶片邊緣剝離)，在其後的步驟中會發生不良狀況。

【0007】如此地，於切割-晶粒接合一體型薄膜所用的黏著劑層，要求對接著劑層具有高的黏著力，在UV照射後不殘膠，可從接著劑層容易地剝離之在其他再剝離型黏著薄片所未要求的特性。因此，難以將以往再剝離型黏著薄片所用的丙烯酸系黏著劑直接應用於切割-晶粒接合一體型薄膜。

【0008】本揭示提供一種可得到(甲基)丙烯酸樹脂或包含(甲基)丙烯酸樹脂的黏著劑組成物之製造方法，該樹脂或組成物可提供對接著劑層具有充分的黏著力，而且在UV照射後將黏著薄片從接著劑層剝離時，得到優異的剝離性，同時不易發生殘膠之黏著劑層。

[解決課題的手段]

【0009】 本發明者等人發現藉由將含羥基的(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸烷酯進行可逆加成裂解鏈轉移(RAFT)聚合而得的共聚物以含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物進行改質之聚合物，係可適用於切割-晶粒接合一體型薄膜的黏著劑層。

【0010】 亦即，本揭示包含以下之態樣。

[1]一種(甲基)丙烯酸樹脂之製造方法，其包含：

將含有含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)及(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)之原料單體群(M)進行可逆加成裂解鏈轉移(RAFT)聚合，而得到共聚物(A-0)之步驟(i)；及

在前述共聚物(A-0)所具有的側鏈羥基之一部分附加含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)，得到具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂(A)之步驟(ii)。

[2]如[1]記載之(甲基)丙烯酸樹脂之製造方法，其中前述原料單體群(M)進一步含有含羧基的單體(m-3)。

[3]如[1]或[2]記載之(甲基)丙烯酸樹脂之製造方法，其中前述具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂(A)之分子量分布(Mw/Mn)為2.4~10.0。

[4]一種黏著劑組成物之製造方法，其包含將藉由如[1]~[3]中任一項記載之製造方法所得之具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂(A)、光聚合起始劑(B)與交聯劑(C)進行混合之步驟(iii)。

[5]如[4]記載之黏著劑組成物之製造方法，其中，其

中前述交聯劑(C)係選自由聚異氰酸酯及多環氧化合物所成之群組的至少一種。

[6]一種黏著劑層之製造方法，其包含在藉由如[4]或[5]記載之製造方法所得之黏著劑組成物中形成交聯構造之步驟。

[7]一種黏著薄片之製造方法，其包含將藉由[4]或[5]記載之製造方法所得之黏著劑組成物塗佈於薄片狀基材而製作黏著劑層。

[8]一種黏著薄片之製造方法，其包含在藉由如[7]記載之製造方法所得之黏著劑層中形成交聯構造之步驟。

[9]一種切割-晶粒接合一體型薄膜之製造方法，其包含在藉由如[8]記載之製造方法所得之形成有交聯構造的黏著劑層上層合接著劑層。

[10]一種切割-晶粒接合一體型薄膜之製造方法，其包含將藉由如[4]或[5]記載之製造方法所得之黏著劑組成物塗佈於接著劑層。

[發明的效果]

【0011】藉由將由本揭示方法所得之(甲基)丙烯酸樹脂使用於切割-晶粒接合一體型薄膜的黏著劑層，可提供一種黏著劑層，其對接著劑層具有充分的黏著力，而且在UV照射後將黏著薄片從接著劑層剝離時，得到優異的剝離性，同時不易發生殘膠。

【實施方式】**[實施發明的形態]**

【0012】 以下，詳細地說明本發明之實施形態。惟，本發明不限定於以下所示的實施形態。

【0013】 本說明書中，關於數值範圍，使用「～」時，兩端的數值分別為上限值及下限值，包含於數值範圍中。

【0014】 本說明書中，「(甲基)丙烯酸基」意指甲基丙烯酸基或丙烯酸基，「(甲基)丙烯酸酯」意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，「(甲基)丙烯醯氧基」意指丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基。

【0015】 本說明書中，「重量平均分子量」及「數量平均分子量」係使用凝膠滲透層析術(GPC：gel permeation chromatography)在下述條件下於常溫(23℃)下測定，使用標準聚苯乙烯校正曲線所求出的值。

裝置：Shodex(商標) GPC-101(昭和電工股份有限公司)

管柱：Shodex(商標) LF-804(昭和電工股份有限公司)

管柱溫度：40℃

試料：試料的0.2質量%四氫呋喃溶液

流量：1mL/分鐘

洗提液：四氫呋喃

檢測器：Shodex(商標) RI-71S(昭和電工股份有限公司)

司)

【0016】 本說明書中，「玻璃轉移溫度(T_g)」係採集10mg的試料，使用示差掃描熱量計(DSC)，以10°C/分鐘的升溫速度從-100°C到200°C為止使試料的溫度變化而進行示差掃描熱量測定，所觀察的玻璃轉移之的吸熱開始溫度。吸熱開始溫度被觀察到2個以上時，T_g為2個以上的吸熱開始溫度之單純平均值。

【0017】

[具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂(A)之製造方法]

具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂(A)(以下簡稱「(甲基)丙烯酸樹脂(A)」)之製造方法包含：將含有含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)及(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)之原料單體群(M)進行可逆加成裂解鏈轉移(RAFT：Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer)聚合，而得到共聚物(A-0)之步驟(i)；及在共聚物(A-0)所具有的側鏈羥基之一部分附加含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)，得到(甲基)丙烯酸樹脂(A)之步驟(ii)。原料單體群(M)可含有含羧基的單體(m-3)。

【0018】

<步驟(i)>

共聚物(A-0)係藉由在可逆加成裂解鏈轉移劑(RAFT劑)之存在下，將含有含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)、(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)及任意選擇的含羧基的單體(m-3)之原料單體群(M)進行RAFT聚合而得。本說明書中，所謂

RAFT聚合，就是意指在RAFT劑之存在下進行的自由基聚合。RAFT聚合為活性自由基聚合之一種。活性自由基聚合係一般已知作為能得到分子量分布小的聚合物之聚合方法，作為其具體例，可舉出原子轉移自由基聚合、有機碲介在自由基聚合、RAFT聚合等。於該等之中，RAFT聚合由於不使用鹵素及重金屬，故環境負荷低，適合半導體用途。不受任何理論所拘束，但藉由RAFT聚合所得之共聚物(A-0)由於分子量分布比藉由其他活性自由基聚合所得之(甲基)丙烯酸共聚物恰當，因此使用由共聚物(A-0)所得之(甲基)丙烯酸樹脂(A)所製造的黏著劑組成物係對接著劑層的潤濕性優異，對接著劑層具有高的密著力。此係因為(甲基)丙烯酸樹脂(A)的低分子量成分有助於黏著劑組成物的潤濕性及流動性。(甲基)丙烯酸共聚物的分子量分布過窄時，所得之黏著劑組成物的流動性及對接著劑層的潤濕性低，得不到充分的密著力。

【0019】作為聚合方法，可使用溶液聚合法、乳化聚合法、塊狀聚合法、懸浮聚合法、交替共聚合法等。於該等聚合方法之中，若考慮步驟(ii)的加成反應，則在反應的容易度之點上，較佳使用溶液聚合法。

【0020】

(含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1))

含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)只要具有羥基與(甲基)丙烯酸酯氧基，就沒有特別的限定。具體而言，可舉出(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)

丙烯酸 2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 2,3-二羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯等之(甲基)丙烯酸羥基烷酯；(甲基)丙烯酸羥基苯酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯等之具有芳香環及羥基的(甲基)丙烯酸酯等。其中，從 UV 照射後的黏著薄片之剝離性之觀點來看，較佳為(甲基)丙烯酸羥基烷酯，更佳是羥基烷基的碳原子數為 1~6 的(甲基)丙烯酸羥基烷酯，尤佳為(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯及(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯。

【0021】 相對於原料單體群(M)100 莫耳%，含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)之含量較佳為 5~50 莫耳%，更佳為 10~40 莫耳%，尤佳為 15~35 莫耳%。若含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)之含量為 5 莫耳%以上，則(甲基)丙烯酸樹脂(A)具有充分的羥基，可確保與交聯劑(C)的交聯量，因此可得到具有充分的內聚力之黏著劑層。此外，亦可確保用於導入乙烯性不飽和基的反應點，在 UV 照射後將黏著薄片從被附體剝離時，可得到更優異的剝離性。另一方面，若含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)之含量為 50 莫耳%以下，則可抑制黏著劑組成物中之意外反應的進行，保存安定性良好。

【0022】

((甲基)丙烯酸烷酯(m-2))

(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)只要不具有羥基與羧基，但具有烷基與(甲基)丙烯酸鹵氧基，就沒有特別的限定。具體而言，可舉出(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)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸十二酯等之(甲基)丙烯酸烷酯；及(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸乙基環己酯、(甲基)丙烯酸降莖酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸異莖酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯等之脂環式(甲基)丙烯酸烷酯等。(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)中的烷基可被取代。作為取代基，例如可舉出甲氧基、乙氧基等之烷氧基。其中，從UV照射後的黏著薄片之剝離性之觀點來看，烷基的碳原子數為1~20的(甲基)丙烯酸烷酯及脂環式(甲基)丙烯酸烷酯較佳，由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異莖酯及(甲基)丙烯酸二環戊酯選出的一種以上更佳。

【0023】相對於原料單體群(M)100莫耳%，(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)之含量較佳為10~94莫耳%，更佳為30~85莫耳%，尤佳為50~80莫耳%。若(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)之含量為10莫耳%以上，則可得到優異的接著性。若(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)之含量為94莫耳%以下，則可充分地確保(甲基)丙烯酸樹脂(A)的羥基及乙烯性不飽和基之含量，因此基於黏著劑層的內聚力及UV照射後的黏著薄片

之剝離性之觀點，得到取得平衡的物性之黏著劑層。

【0024】

(含羧基的單體(m-3))

含羧基的單體(m-3)只要是不具有羥基，但具有羧基與乙烯性不飽和基之單體，就沒有特別的限定。例如，可舉出(甲基)丙烯酸、巴豆酸、乙烯基苯甲酸、丙烯酸的 α 位鹵烷基、烷氧基、鹵素、硝基或氰基取代物等之不飽和一元酸及伊康酸等之不飽和二元酸。其中，從黏著劑之製造容易度來看，較佳為(甲基)丙烯酸。

【0025】 使用含羧基的單體(m-3)時，相對於原料單體群(M)100莫耳%，含羧基的單體(m-3)之含量較佳為0.1~10莫耳%，更佳為0.5~8.0莫耳%，尤佳為1.0~5.0莫耳%。若含羧基的單體(m-3)之含量為0.1莫耳%以上，則在交聯劑(C)為多環氧化合物時，可確保充分量的交聯量，可得到充分的黏著劑之內聚力。若含羧基的單體(m-3)之含量為10莫耳%以下，則可充分地確保(甲基)丙烯酸樹脂(A)的羥基及乙烯性不飽和基之含量，因此基於黏著劑層的内聚力及UV照射後的黏著薄片之剝離性之觀點，可得到具有取得平衡的物性之黏著劑層。

【0026】 原料單體群(M)中，含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)、(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)與含羧基的單體(m-3)之莫耳比較佳為(m-1)：(m-2)：(m-3)=10~70：30~90：0~10，更佳為(m-1)：(m-2)：(m-3)=15~35：65~85：0~5。

【0027】

(其他單體(m-4))

原料單體群(M)可包含(m-1)~(m-3)以外的其他單體(m-4)。作為具體例，可舉出丁二烯、二環戊二烯等之二烯類、苯乙烯類、不飽和二羧酸二酯、其他乙烯基化合物類等。

【0028】作為苯乙烯類之具體例，可舉出苯乙烯、苯乙烯的 α -、 o -、 m -或 p -烷基衍生物等。

【0029】作為不飽和二羧酸二酯之具體例，可舉出樟康酸二乙酯、馬來酸二乙酯、富馬酸二乙酯、伊康酸二乙酯等。

【0030】作為其他乙烯基化合物類之具體例，可舉出降莖烯(雙環[2.2.1]庚-2-烯)、5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯、四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲基四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-乙基四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-3-烯、三環[4.4.0.1^{2,5}]十一碳-3-烯、三環[6.2.1.0^{1,8}]十一碳-9-烯、三環[6.2.1.0^{1,8}]十一碳-4-烯、四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]十二碳-3-烯、8-甲基四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]十二碳-3-烯、8-亞乙基四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,12}]十二碳-3-烯、8-亞乙基四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]十二碳-3-烯、五環[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]十五碳-4-烯、五環[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]十五碳-3-烯、(甲基)丙烯酸醯基苯胺、乙烯基吡啶、乙酸乙酯等。

【0031】

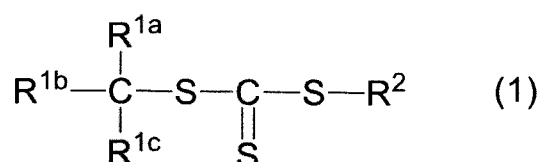
(可逆加成裂解鏈轉移劑(RAFT劑))

作為RAFT劑，可無特別限制地使用眾所周知者。例如，較佳為下述式(1)、式(2)、式(3)或式(4)所示的硫系化合物(三硫代碳酸酯、二硫酯、二硫代碳酸酯及二硫代胺甲酸酯)。

【0032】

《三硫代碳酸酯》

【化1】

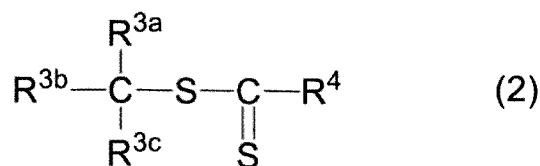


(式(1)中， R^{1a} 及 R^{1b} 係相同或相異，表示氫原子、烴基、羧基或氰基， R^{1c} 表示氰基、可被氰基或羧基取代之飽和或不飽和的脂肪族烴基，或是可被取代的苯基， R^2 表示氫原子的一部分可被羧基取代之飽和或不飽和的脂肪族烴基，或是可被取代的苺基)。

【0033】

《二硫酯》

【化2】



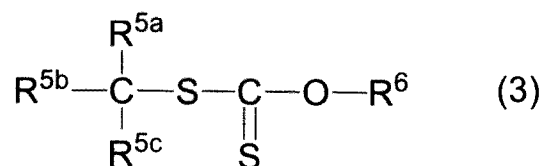
(式(2)中， R^{3a} 及 R^{3b} 係相同或相異，表示氫原子、烴

基或氰基， R^{3c} 表示羧基、乙醯氧基甲基、或是可被氰基或羧基取代的烴基， R^4 表示烴基)。

【0034】

《二硫代碳酸酯》

【化3】

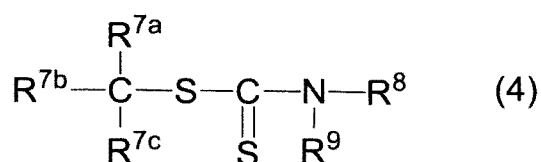


(式(3)中， R^{5a} 及 R^{5b} 係相同或相異，表示氫原子、烴基、可被碳原子數1~3的飽和脂肪族烴基取代的羧基、或氰基， R^{5c} 表示可被烷氧基取代的烴基， R^6 表示烴基)。

【0035】

《二硫代胺甲酸酯》

【化4】



(式(4)中， R^{7a} 及 R^{7b} 係相同或相異，表示氫原子或烴基， R^{7c} 表示氰基， R^8 及 R^9 係相同或相異，表示烴基，或者可 R^8 與 R^9 鍵結，形成碳原子數1~3的飽和脂肪族烴基或可被氯原子取代的吡啶環)。

【0036】式(1)中，作為 R^{1a} 及 R^{1b} 所示的烴基，例如可舉出碳原子數1~20的直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的烴基，其中較佳為碳原子數1~12的直鏈、分支或環狀之

飽和或不飽和的烴基。作為上述烴基，例如可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環己基、十二基、十八基等之碳原子數 1~20 的直鏈、分支或環狀飽和脂肪族烴基；苯基等之碳原子數 6~12 的芳基；苺基、苺乙基等之碳原子數 7~10 的芳基烷基等。式 (1) 中，作為 R^{1c} 所示的飽和或不飽和的脂肪族烴基，例如可舉出碳原子數 1~20 的直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的脂肪族烴基，其中較佳為碳原子數 1~12 的直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的脂肪族烴基。作為上述脂肪族烴基，例如可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環己基、十二基、十八基等之碳原子數 1~20 的直鏈、分支或環狀飽和脂肪族烴基等。式 (1) 中， R^{1c} 所示的飽和或不飽和的脂肪族烴基所具有的氫原子例如 1~3 個可被羧基或氰基所取代，羧基可被碳原子數 1~3 的飽和脂肪族烴基所進一步取代。式 (1) 中，作為 R^{1c} 所示的可被取代的苯基之取代基，可舉出取代胺甲醯基、可被烴基取代之碳原子數 2~5 的烷氧基羰基、碳原子數 3~5 的烯氧基羰基等。作為上述取代胺甲醯基的取代基，可舉出可被烴基或乙醯氧基取代之碳原子數 1~3 的飽和脂肪族烴基等。式 (1) 中，作為 R^2 所示的飽和或不飽和的脂肪族烴基，例如可舉出碳原子數 1~20 的直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的脂肪族烴基，其中較佳為碳原子數 1~12 的脂肪族烴基。作為上述脂肪族烴基，例如可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁

基、環己基、十二基、十八基等之碳原子數 1~20 的直鏈、分支或環狀飽和脂肪族烴基等。式(1)中， R^2 所示的飽和或不飽和的脂肪族烴基所具有的氫原子例如 1~3 個可被羧基所取代。式(1)中，作為 R^2 所示的可被取代的苄基之取代基，可舉出取代胺甲醯基、可被羥基取代的碳原子數 2~5 的烷氧基羰基、碳原子數 3~5 的烯氧基羰基等。作為上述取代胺甲醯基的取代基，可舉出可被羥基或乙醯氧基取代的碳原子數 1~3 的飽和脂肪族烴基等。於該等之中。 R^{1a} 及 R^{1b} 係相同或相異，為氫原子、碳原子數 1~4 的烴基或羧基， R^{1c} 為碳原子數 1~4 的烴基或可被取代的苯基， R^2 為碳原子數 1~20 之直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的脂肪族烴基、或可被取代的苄基之以式(1)表示的化合物較佳， R^{1a} 及 R^{1b} 為氫原子、甲基或乙基與羧基之組合、或氫原子， R^{1c} 為甲基、乙基或可被取代的苯基， R^2 為碳原子數 1~20 之直鏈的飽和脂肪族烴基或可被取代的苄基之以式(1)表示的化合物更佳。

【0037】式(2)中，作為 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{3c} 及 R^4 所示的烴基，例如可舉出碳原子數 1~20 的直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的烴基，其中較佳為碳原子數 1~12 的直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的烴基。作為上述烴基，例如可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環己基、十二基、十八基等之碳原子數 1~20 的直鏈、分支或環狀飽和脂肪族烴基；苯基等之碳原子數 6~12 的芳基；苄基、苯乙基等之碳原子數 7~10 的芳基烷基

等。式(2)中，作為 R^{3c} 所示的可被氰基或羧基取代的烴基，例如可舉出上述烴基所具有的氫原子之1~3個被氰基或羧基取代之基等。於該等之中， R^{3a} 及 R^{3b} 係相同或相異，為碳原子數1~4的直鏈之飽和烴基， R^{3c} 為芳基， R^4 為芳基或苄基之以式(2)表示的化合物較佳， R^{3a} 及 R^{3b} 係相同或相異，為甲基或乙基， R^{3c} 為苯基， R^4 為苯基或苄基之以式(2)表示的化合物更佳。

【0038】式(3)中，作為 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 及 R^6 所示的烴基，例如可舉出碳原子數1~20的直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的烴基，其中較佳為碳原子數1~12的直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的烴基。作為上述烴基，例如可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環己基、十二基、十八基等之碳原子數1~20的直鏈、分支或環狀飽和脂肪族烴基；苯基等之碳原子數6~12的芳基；苄基、苯乙基等之碳原子數7~10的芳基烷基等。式(3)中，作為 R^{5c} 所示的可被烷氧基取代的烴基，例如可舉出上述烴基所具有的氫原子之1~3個被烷氧基取代之基等。

【0039】式(4)中，作為 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^8 及 R^9 所示的烴基，例如可舉出碳原子數1~20的直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的烴基，其中較佳為碳原子數1~12的直鏈、分支或環狀飽和或不飽和的烴基。作為上述烴基，例如可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環己基、十二基、十八基等之碳原子數1~20的直

鏈、分支或環狀飽和脂肪族烴基；苯基等之碳原子數6~12的芳基；苄基、苯乙基等之碳原子數7~10的芳基烷基等。R⁸及R⁹亦可與式(4)的氮原子一起形成吡啶環。該吡啶環可被碳原子數1~3的飽和脂肪族烴基或氯原子所取代。

【0040】若在式(1)~(4)所示的RAFT劑之存在下進行聚合，則自由基種係在RAFT劑中的硫原子與鄰接於其硫原子的碳原子之間進行連鎖反應，同時聚合進行。其中，從聚合容易性之觀點來看，較佳為式(1)及(2)所示的RAFT劑。

【0041】RAFT劑之大部分為商業上能取得。商業上無法取得者係可藉由眾所周知或慣用的方法而容易地合成。

【0042】作為RAFT劑之具體例，可舉出S-氰基甲基-S-十二基三硫代碳酸酯、2-[(十二基巰基硫羰基)巰基]丙酸、2-[[2-(羧基乙基)巰基硫羰基]巰基]丙酸、雙{4-[乙基-(2-羥基乙基)胺甲醯基]苄基}三硫代碳酸酯、4-[(2-羧基乙基巰基硫羰基)巰基]-4-氰基戊酸、4-氰基-4-[(十二基巰基硫羰基)巰基]戊酸、S,S-二苄基三硫代碳酸酯、甲基4-氰基-4-[(十二基巰基硫羰基)巰基]戊酸酯、2-氰基-2-丙基十二基三硫代碳酸酯、雙[4-(烯丙氧基羰基)苄基]三硫代碳酸酯、雙[4-(2,3-二羥基丙氧基羰基)苄基]三硫代碳酸酯、雙{4-[乙基-(2-乙醯氧基乙基)胺甲醯基]苄基}三硫代碳酸酯、雙[4-(2-羥基乙氧基羰基)苄基]三硫代碳酸酯等

之三硫代碳酸酯；二硫代丙酸氰基乙酯、二硫代丙酸苄酯、二硫代苯甲酸苄酯、二硫代苯甲酸乙醯氧基乙酯、2-苯基-2-丙基二硫代苯甲酸、2-氰基-2-丙基二硫代苯甲酸、4-氰基-4-(苯基硫代羰基硫基)戊酸、S-(硫代苯甲醯基)硫代乙醇酸等之二硫酯；2-[(乙氧基硫代羰基)硫基]丙酸乙酯、O-乙基-S-(2-丙氧基乙基)二硫代碳酸酯、O-乙基-S-(1-氰基-1-甲基乙基)二硫代碳酸酯等之二硫代碳酸酯；2-氰基-2-丙基二乙基二硫代胺甲酸酯、2'-氰基丁烷-2'-基-4-氯-3,5-二甲基吡啶-1-二硫代胺甲酸酯、2'-氰基丁烷-2'-基-3,5-二甲基吡啶-1-二硫代胺甲酸酯、氰基甲基-3,5-二甲基吡啶-1-二硫代胺甲酸酯、N-甲基-N-苯基二硫代胺甲酸酯等之二硫代胺甲酸酯等。於該等之中，從(甲基)丙烯酸樹脂(A)的聚合容易性之觀點來看，較佳為三硫代碳酸酯及二硫酯，更佳為2-[(十二基巰基硫羰基)巰基]丙酸、2-[(2-羧基乙基)巰基硫羰基]巰基}丙酸、2-苯基-2-丙基二硫代苯甲酸、S,S-二苄基三硫代碳酸酯及雙{4-[乙基-(2-乙醯氧基乙基)胺甲醯基]苄基}三硫代碳酸酯。

【0043】 RAFT劑可單獨使用，也可組合2種以上使用。

【0044】

(自由基聚合起始劑)

RAFT聚合較佳在自由基聚合起始劑之存在下進行。作為自由基聚合起始劑，例如可舉出通常的有機系自由基聚合起始劑，具體而言，例如可舉出2,2'-偶氮雙(異丁

腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)等之偶氮系聚合起始劑；及過氧化苯甲醯、第三丁基氫過氧化物、二第三丁基過氧化物、第三丁基過氧苯甲酸酯、異丙苯基過氧化物、1,1-雙(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧)環十二烷等之過氧化物系聚合起始劑等之油溶性聚合起始劑。

【0045】自由基聚合起始劑可單獨使用，也可組合2種以上使用。

【0046】相對於原料單體群(M)之總量100質量份，自由基聚合起始劑之使用量較佳為0.001~5質量份，更佳為0.005~3質量份，尤佳為0.01~1質量份。

【0047】

(溶劑)

作為RAFT聚合時使用的溶劑，可使用一般的溶劑。作為溶劑，例如可舉出乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等之酯；甲苯、二甲苯、苯等之芳香族烴；己烷、庚烷等之脂肪族烴；環己烷、甲基環己烷等之脂環式烴；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之酮；乙二醇、丙二醇、二丙二醇等之二醇；甲基賽珞蘇、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚等之二醇醚；及乙二醇二乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等之二醇酯。溶劑可單獨使用，也可組合2種以上使

用。

【0048】

(反應條件)

RAFT聚合之反應溫度亦取決於所使用的自由基聚合起始劑之種類，但通常為30°C ~ 130°C，較佳為40°C ~ 120°C，更佳為50°C ~ 110°C。若RAFT聚合時之溫度為30°C以上，則可得到充分的反應速度。若RAFT聚合時之溫度為130°C以下，則製造時的危險性少。

【0049】RAFT聚合之反應時間亦取決於所使用的原料單體群(M)、RAFT劑及自由基聚合起始劑之種類，但通常為3小時 ~ 30小時，較佳為4小時 ~ 20小時，更佳為5小時 ~ 15小時。若反應時間為3小時以上，則可以從原料單體群(M)以適當的聚合度製造共聚物(A-0)，若反應時間為30小時以下，則可有效率地實施製造。

【0050】

<步驟(ii)>

(甲基)丙烯酸樹脂(A)係藉由在源自共聚物(A-0)所具有之含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)的側鏈羥基之一部分附加含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)而獲得。若在共聚物(A-0)的側鏈羥基之全部附加含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)，則與後述交聯劑(C)的反應部位消失，因此附加係停留在側鏈羥基之一部分。具體而言，將側鏈羥基當作100莫耳%，加成反應者較佳為5.0 ~ 99莫耳%。作為附加含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)之方法，並無特

別的限定，可使用本說明書之技術領域中眾所周知的方法。(甲基)丙烯酸樹脂(A)由於在側鏈具有乙烯性不飽和基，故與在末端導入有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸共聚物相比，交聯點間的分子鏈之長度係相對地短，在UV照射後可使黏著力大幅降低。因此，使用了(甲基)丙烯酸樹脂(A)的黏著薄片，係從被附體的剝離性優異。此外，(甲基)丙烯酸樹脂(A)由於具有適當的分子量分布，因此使用甲基丙烯酸樹脂(A)所製造的黏著劑組成物，係對接著劑層具有優異的密著性。因此，使用(甲基)丙烯酸樹脂(A)所製造的黏著劑組成物，係適用於切割-晶粒接合一體型薄膜的黏著劑層。

【0051】 (甲基)丙烯酸樹脂(A)之分子量分布(Mw/Mn)較佳為2.4以上，更佳為2.5以上，尤佳為3.0以上。(甲基)丙烯酸樹脂(A)的分子量分布較佳為10.0以下，更佳為6.0以下，尤佳為5.8以下，尤更佳為5.6以下。該等之下限值與上限值的組合可為任何的組合。

(甲基)丙烯酸樹脂(A)之分子量分布較佳為2.4~10.0，更佳為2.4~6.0，尤佳為2.5~5.8，尤更佳為3.0~5.6。若分子量分布為2.4以上，則含有(甲基)丙烯酸樹脂(A)的黏著劑組成物之潤濕性提升，對被附體尤其接著劑層的密著性良好。若分子量分布為10.0以下，則高分子量區域的(甲基)丙烯酸樹脂(A)係收在適當範圍，故黏著劑組成物的黏度控制為容易，由於低分子量區域的(甲基)丙烯酸樹脂(A)收在適當範圍，故抑制從被附體剝離黏著薄片

時的殘膠。

【0052】(甲基)丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量(Mw)較佳為100,000以上，更佳為150,000以上，尤佳為200,000以上，尤更佳為300,000以上。(甲基)丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量較佳為800,000以下，更佳為700,000以下，尤佳為650,000以下。該等之下限值與上限值的組合可為任何的組合。

(甲基)丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量(Mw)較佳為100,000～800,000，更佳為150,000～700,000，尤佳為200,000～650,000，尤更佳為300,000～650,000。若重量平均分子量為100,000以上，則UV照射後的剝離性提升。若重量平均分子量為800,000以下，則可適度地抑制含有(甲基)丙烯酸樹脂(A)的黏著劑組成物之黏度，可提高黏著劑組成物的作業性。

【0053】(甲基)丙烯酸樹脂(A)之乙烯性不飽和基當量較佳為100～3,000g/mol，更佳為300～2,500g/mol，尤佳為500～2,000g/mol。若為上述範圍內，則UV照射時的黏著劑組成物之交聯量充分，得到將使用(甲基)丙烯酸樹脂(A)所製造的黏著薄片從被附體剝離時的優異剝離性及小片化元件的優異拾取性。本說明書中，所謂(甲基)丙烯酸樹脂(A)的乙烯性不飽和基當量，就是乙烯性不飽和鍵的每莫耳數的(甲基)丙烯酸樹脂(A)之質量。一實施形態中的(甲基)丙烯酸樹脂(A)之乙烯性不飽和基當量，當假定(甲基)丙烯酸樹脂(A)之製造所使用的各原料100%反應時，為

從饋入量所算出的計算值。(甲基)丙烯酸樹脂(A)的乙烯性不飽和基當量可從鹵素對(甲基)丙烯酸樹脂(A)的結合量來算出。鹵素對(甲基)丙烯酸樹脂(A)的結合量可依據 JIS K 0070：1992 進行評價。

【0054】(甲基)丙烯酸樹脂(A)之玻璃轉移溫度(T_g)較佳為-80℃～0℃，更佳為-70℃～-10℃，尤佳為-60℃～-30℃。若玻璃轉移溫度(T_g)為-80℃以上，則黏著劑組成物的內聚力升高，抑制殘膠。若玻璃轉移溫度(T_g)為0℃以下，則得到被附體加工時的充分固定性及接著強度。

【0055】原料單體群(M)含有含羧基的單體(m-3)時，(甲基)丙烯酸樹脂(A)之酸價較佳為0.5～100mgKOH/g，更佳為1.0～50mgKOH/g，尤佳為3.0～25mgKOH/g。若酸價為0.5mgKOH/g以上，則當使用多環氧化合物作為交聯劑(C)時，可確保充分的交聯量，可充分地確保黏著劑層的內聚力。若酸價為100mgKOH/g以下，則黏著劑組成物的保存安定性良好。本說明書中酸價係依照 JIS K 0070：1992 所測定之值。

【0056】

(含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a))

含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)，只要是不具有羥基與羧基，但具有異氰酸基與乙烯性不飽和基之化合物，就沒有特別的限定。具體而言，可舉出2-異氰酸基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-異氰酸基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-異氰酸基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-異氰酸基-1-甲基乙基

(甲基)丙烯酸酯、2-異氰酸基-1,1-二甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-異氰酸基環己基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸醯氧基烷基異氰酸酯；2-(2-異氰酸基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯；1,1-(雙(甲基)丙烯酸醯氧基甲基)乙基異氰酸酯等。其中，從(甲基)丙烯酸樹脂(A)的合成容易度之觀點來看，較佳為(甲基)丙烯酸醯氧基烷基異氰酸酯，更佳為2-異氰酸基乙基(甲基)丙烯酸酯。

【0057】相對於原料單體群(M)100莫耳，含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)之含量較佳為0.25莫耳以上，更佳為0.50莫耳以上，尤佳為1.0以上。含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)之含量較佳為49莫耳以下，更佳為47莫耳以下，尤佳為45莫耳以下。該等之下限值與上限值的組合可為任何的組合。

相對於原料單體群(M)100莫耳，含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)之含量較佳為0.25~49莫耳，更佳為0.50~47莫耳，尤佳為1.0~45莫耳。若含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)之含量為0.25莫耳以上，則充分量的乙烯性不飽和基被導入至(甲基)丙烯酸樹脂(A)，可得到在UV照射後將黏著薄片從被附體剝離時的更優異之剝離性。若含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)之含量為49莫耳以下，則可充分地確保(甲基)丙烯酸樹脂(A)的羥基之含量，得到黏著劑層的優異內聚力。此外，由於可減低未反應的含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)之量，故得到殘膠少的黏著薄片。

【 0058 】

(觸媒)

於步驟(ii)的加成反應中，視需要可使用眾所周知的觸媒。作為觸媒，例如可使用二月桂酸二丁錫、鈦二異丙氧基雙(乙基乙醯乙酸酯)、肆(2,4-戊二酮根)鋇、鈹參(2-乙基己酸酯)等之胺基甲酸酯化觸媒。

【 0059 】 步驟(ii)中使用觸媒時，觸媒之使用量，相對於共聚物(A-0)與含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)之合計100質量份，較佳為0.01~10質量份，更佳為0.02~5質量份，尤佳為0.03~1質量份。

【 0060 】

(聚合抑制劑)

於步驟(ii)的加成反應中，視需要可使用眾所周知的聚合抑制劑。作為聚合抑制劑，可使用眾所周知者，並無特別的限制，例如可舉出4-甲氧基苯酚、氫醌、甲醌、2,6-二第三丁基苯酚、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)及啡噻吡。聚合抑制劑可單獨使用，也可組合2種以上使用。

【 0061 】 步驟(ii)中使用聚合抑制劑時，聚合抑制劑之使用量，相對於共聚物(A-0)與含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)之合計100質量份，較佳為0.005~5質量份，更佳為0.03~3質量份，尤佳為0.05~1.5質量份。若聚合抑制劑之使用量為0.005質量份以上，則可防止加成反應時的凝膠化。另一方面，若聚合抑制劑之使用量為5

質量份以下，則得到UV照射時的(甲基)丙烯酸樹脂(A)之充分的曝光感度。

【0062】

(反應條件)

加成反應之溫度較佳為 $25^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $40^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。若加成反應之溫度為 25°C 以上，則可得到充分的反應速度。若加成反應之溫度為 130°C 以下，則可防止因熱所致的自由基聚合而雙鍵部交聯且凝膠化物發生。

【0063】於加成反應時中，可將具有聚合抑制效果的氣體導入至反應系統中。藉由將具有聚合抑制效果的氣體導入至反應系統中，可防止加成反應時的凝膠化。

【0064】作為具有聚合抑制效果的氣體，可舉出包含不在系內物質的爆炸範圍內之程度的氧之氣體，例如空氣等。

【0065】若併用具有聚合抑制效果的氣體與聚合抑制劑，則可減低所使用的聚合抑制劑之量，或提高聚合抑制效果，因此更佳。

【0066】

[黏著劑組成物之製造方法]

黏著劑組成物係可藉由包含混合(甲基)丙烯酸樹脂(A)、光聚合起始劑(B)、交聯劑(C)與視需要添加的其他成分之步驟(iii)之方法而製造。包含(甲基)丙烯酸樹脂(A)之黏著劑組成物，係適用於再剝離型黏著薄片，尤其切割-晶粒接合一體型薄膜。

【0067】混合黏著劑組成物所含有的各成分之方法係沒有特別的限定。混合例如可使用均質分散機、槳翼等之安裝有攪拌翼的攪拌裝置進行。

【0068】

<光聚合起始劑(B)>

作為光聚合起始劑(B)，例如可舉出二苯甲酮、二苯基乙二酮、苯偶姻、 ω -溴苯乙酮、氯丙酮、苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、p-二甲基胺基苯乙酮、p-二甲基胺基苯丙酮、2-氯二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-雙二乙基胺基二苯甲酮、米蚩酮、苯偶姻甲基醚、苯偶姻異丁基醚、苯偶姻正丁基醚、苄基甲基縮酮、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、甲基苯甲醯基甲酸酯、4'-二甲基胺基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮等之羰基系光聚合起始劑。

【0069】作為光聚合起始劑(B)，例如亦可舉出二苯基二硫醚、二苄基二硫醚、四乙基秋蘭姆二硫醚、四甲基銨單硫醚等之硫醚系光聚合起始劑；2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基乙氧基磷氧化物等之醯基磷氧化物；苯醌、蔥醌等之醌系光聚合起始劑；磺醯氯系光聚合起始劑；及噻噸酮、2-氯噻噸酮、2-甲噻噸酮等之噻噸酮系光聚合起始劑。

【0070】於該等光聚合起始劑(B)之中，從在黏著劑

組成物中的溶解性之點來看，較佳為羰基系光聚合起始劑及醯基磷氧化物，更佳使用由1-羥基環己基苯基酮及2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物所選出的至少一種。

【0071】光聚合起始劑(B)可單獨使用，也可組合2種以上使用。

【0072】相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)100質量份，光聚合起始劑(B)較佳為0.1~5.0質量份，更佳為0.5~2.0質量份。相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)100質量份，若光聚合起始劑(B)之含量為0.1質量份以上，則在UV照射時可以充分快的硬化速度使黏著劑組成物硬化，因此可充分減小UV照射後的黏著劑層之黏著力。相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)100質量份，若光聚合起始劑(B)之含量為5.0質量份以下，則將具有包含黏著劑組成物的黏著劑層之黏著薄片貼附於被附體後進行剝離時，黏著劑層不易殘存在被附體。相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)100質量份，即使光聚合起始劑(B)之含量超過5.0質量份，也看不到與光聚合起始劑(B)之含量相稱的效果，因此藉由將含量設為5.0質量份以下，可經濟地製造黏著劑組成物。

【0073】

<交聯劑(C)>

藉由混合交聯劑(C)，可得到UV照射前的黏著力與UV照射後的黏著力之平衡良好的黏著劑組成物。交聯劑(C)為不具有乙烯性不飽和鍵的化合物，為具有2個以上能與

(甲基)丙烯酸樹脂(A)所含有的羥基及/或任意含有的官能基之羧基進行反應的官能基之化合物。

【0074】作為交聯劑(C)，並無特別的限定，但較佳為具有2個以上對於羥基有反應性的官能基之化合物。(甲基)丙烯酸樹脂(A)具有羧基時，可使用具有2個以上對於羧基有反應性的官能基之化合物。作為對於羥基有反應性的官能基，可舉出異氰酸基、環氧基、羧基、酸酐基、氮丙啶基等，但於反應性的觀點上，較佳為異氰酸基及環氧基，特佳為異氰酸基。作為對於羧基有反應性的官能基，可舉出環氧基、羥基、氮丙啶基等，但於反應性的觀點上，較佳為環氧基及氮丙啶基。

【0075】作為交聯劑(C)，例如可舉出2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、氫化甲苯二異氰酸酯、1,3-苯二甲基二異氰酸酯、1,4-苯二甲基二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、六亞甲基二異氰酸酯的異三聚氰酸酯體、四甲基苯二甲基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、三羥甲基丙烷的甲苯二異氰酸酯加成物、三羥甲基丙烷的苯二甲基二異氰酸酯加成物、三苯基甲烷三異氰酸酯、亞甲基雙(4-苯基甲烷)三異氰酸酯等之聚異氰酸酯；1,3-雙(N,N'-二環氧丙基胺基甲基)環己烷、雙酚A-環氧氯丙烷型的環氧樹脂、N,N'-[1,3-伸苯基雙(亞甲基)]雙[雙(環氧乙烷-2-基甲基)胺]、乙二醇二環氧丙基醚、聚乙二醇二環氧丙基醚、甘油二環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚、1,6-己

二醇二環氧丙基醚、三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、山梨糖醇聚環氧丙基醚、聚甘油聚環氧丙基醚、季戊四醇聚環氧丙基醚、二甘油聚環氧丙基醚等之多環氧化合物；四羥甲基甲烷-三- β -氮丙啶基丙酸酯、三羥甲基丙烷-三- β -氮丙啶基丙酸酯、N,N'-二苯基甲烷-4,4'-雙(1-氮丙啶羧基醯胺)、N,N'-六亞甲基-1,6-雙(1-氮丙啶羧基醯胺)等之氮丙啶化合物；六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺、六戊氧基甲基三聚氰胺、六己氧基甲基三聚氰胺等之三聚氰胺化合物；乙二醇-雙-[3-(2-氮丙啶基)丙酸酯]、三羥甲基丙烷-參[3-(2-氮丙啶基)丙酸酯]、三羥甲基丙烷-參[3-(1-氮丙啶基)丙酸酯]、三羥甲基丙烷-參[3-(2-甲基-1-氮丙啶基)丙酸酯]、四羥甲基甲烷-參[3-(2-氮丙啶基)丙酸酯]、季戊四醇-參[3-(1-氮丙啶基)丙酸酯]、N,N'-二苯基甲烷-4,4'-雙(1-氮丙啶羧基醯胺)、N,N'-六亞甲基-1,6-雙(1-氮丙啶羧基醯胺)等之氮丙啶基化合物等。

【0076】於該等交聯劑(C)之中，從與(甲基)丙烯酸樹脂(A)的反應性良好來看，較佳使用選自由聚異氰酸酯及多環氧化合物所成之群組的至少一種，更佳使用聚異氰酸酯。

【0077】交聯劑(C)可單獨使用，也可組合2種以上使用。

【0078】相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)100質量份，交聯劑(C)較佳為0.1~30質量份，更佳為0.1~20質量份，尤

佳為0.1~10質量份，尤更佳為0.1~5質量份。相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)100質量份，若交聯劑(C)之含量為0.1質量份以上，則在UV照射時於黏著劑組成物中充分地形成三維交聯構造，因此可充分地減少UV照射後的黏著劑組成物之黏著力。相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)100質量份，若交聯劑(C)之含量為30質量份以下，則UV照射前的黏著劑組成物之黏著力良好。

【0079】

(其他成分)

於黏著劑組成物之製造方法中，視需要可混合(甲基)丙烯酸樹脂(A)、光聚合起始劑(B)及交聯劑(C)以外的其他成分。作為其他成分，例如可舉出增黏劑、溶劑及各種添加劑。

【0080】

(增黏劑)

作為增黏劑，可無特別地限定地使用習知者。作為增黏劑，例如可舉出萜烯系增黏樹脂、酚系增黏樹脂、松香系增黏樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、共聚合系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、二甲苯樹脂、環氧系增黏樹脂、聚醯胺系增黏樹脂、酮系增黏樹脂及彈性體系增黏樹脂。該等之增黏劑可單獨使用，也可組合2種以上使用。

【0081】混合增黏劑時，相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)100質量份，其添加量較佳為30質量份以下，更佳為5

～ 20質量份。

【0082】

(溶劑)

溶劑係以調整黏著劑組成物的黏度為目的，可用於稀釋黏著劑組成物。例如，塗佈黏著劑組成物時，可使用溶劑使黏著劑組成物的黏度成為適當的黏度。

【0083】 作為溶劑，例如可舉出甲基乙基酮、甲基異丁基酮、丙酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、四氫呋喃、二噁烷、二環己酮、己烷、甲苯、二甲苯、正丙醇、異丙醇等之有機溶劑。該等溶劑可單獨使用，也可組合2種以上使用。

【0084】

(添加劑)

作為添加劑，例如可舉出可塑劑、表面潤滑劑、調平劑、軟化劑、抗氧化劑、防老化劑、光安定劑、紫外線吸收劑、聚合抑制劑、苯并三唑系等之光安定劑、磷酸酯系及其他難燃劑、界面活性劑以及抗靜電劑。

【0085】

[黏著薄片之製造方法]

黏著薄片例如可藉由以下所示的方法來製造。

【0086】 首先，調製在溶劑中溶解或分散有黏著劑組成物之黏著劑溶液。亦可將黏著劑組成物直接作為黏著劑溶液使用。

【0087】 其次，在基材上塗佈黏著劑溶液，包含溶劑

時，進行加熱乾燥而去除溶劑，形成黏著劑層。其後，在黏著劑層上，視需要貼合剝離薄片。再者，藉由將所得之薄片視需要地在烘箱中熟化一定時間，形成交聯構造，可得到黏著薄片。

【0088】黏著薄片亦可藉由以下所示的方法來製造。在剝離薄片上塗佈黏著劑溶液，包含溶劑時，進行加熱乾燥而去除溶劑，形成黏著劑層。其後，將具有黏著劑層的剝離薄片設置於基材上，使黏著劑層側之面朝向基材，在基材上轉印黏著劑層(轉移附著)。再者，藉由將所得之薄片視需要地在烘箱中熟化一定時間，形成交聯構造，可得到黏著薄片。

【0089】於上述方法中，作為基材，使用具有接著劑層的基材，藉由在接著劑層上塗佈黏著劑組成物，或以接著劑層與黏著劑層面對面之方式進行積層，可得到切割-晶粒接合一體型薄膜。

【0090】作為在基材上(或剝離薄片上)塗佈黏著劑溶液之方法，可使用眾所周知之方法。具體而言，可舉出使用慣用的塗佈機，例如凹版輥塗佈機、反向輥塗佈機、吻輥塗佈機、浸漬輥塗佈機、棒塗佈機、刀塗佈機、噴霧塗佈機、缺角輪塗佈機、直接塗佈機等進行塗佈之方法。

【0091】將經塗佈的黏著劑溶液進行加熱乾燥時的條件，並無特別的限制，但通常在 $25\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，較佳在 $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下，通常進行 $1\sim 20$ 分鐘，較佳進行 $1\sim 10$ 分鐘加熱乾燥。藉由在上述範圍內進行加熱乾燥，可去除黏著劑溶

液所含有的溶劑。將加熱乾燥後的薄片在烘箱內熟化一定時間之條件，並無特別的限制，但通常在 $25\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，較佳在 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下，通常進行 $1\sim 30$ 日，較佳進行 $1\sim 14$ 日熟化。藉由在上述條件下進行熟化，可藉由交聯劑(C)使(甲基)丙烯酸樹脂(A)交聯，可將黏著劑層的凝膠分率調整至所欲的範圍。

【0092】

[黏著薄片之用途]

黏著薄片係可作為再剝離型黏著薄片，例如用於製造電子零件時。再剝離型黏著薄片，具體而言係用於在製造電子零件時的各步驟中，固定被附體，交付各種的加工步驟後，照射UV(紫外線)，從被附體剝離之用途。因此，黏著薄片可用作為加工半導體晶圓時的背面研磨膠帶、切割膠帶等。黏著薄片亦可用作為極薄玻璃基板等之脆弱構件、FPC基板等之易翹曲的構件之支撐用膠帶等。特別地，黏著薄片由於具有對接著劑層的優異黏著性與UV照射後的優異剝離性，故適合於製造切割-晶粒接合一體型薄膜時所用的切割膠帶。

【0093】使用黏著薄片作為晶圓的切割膠帶，在進行切割步驟之前，於形成複數的零件之晶圓上貼附黏著薄片。其次，切斷晶圓，切開(切割)成各個零件，成為元件小片(晶片)。其後，對在各元件小片上所貼附的黏著薄片，照射UV。藉此，通過黏著薄片的基材將UV照射至黏著劑層，黏著劑中的不飽和鍵形成三維交聯構造而硬化。

結果，黏著劑層的黏著力降低。其後，從各元件小片上剝離黏著薄片。

【0094】作為進行UV照射時所使用的光源，例如可舉出高壓水銀燈、超高壓水銀燈、碳弧燈、氙燈、金屬鹵化物燈、化學燈及黑光。

【0095】照射至黏著薄片的UV照射量較佳為50～3,000mJ/cm²，更佳為100～600mJ/cm²。若照射至黏著薄片的UV照射量為50mJ/cm²以上，則可藉由UV照射而以充分快的硬化速度使黏著劑層硬化，因此可充分減小UV照射後的黏著劑層之黏著力。即使照射至黏著薄片的UV照射量超過3,000mJ/cm²，也得不到與其相稱的效果，因此藉由將照射至黏著薄片的UV照射量設為3,000mJ/cm²以下，可一邊減輕UV照射對被附體之影響，一邊經濟地剝離黏著薄片。

[實施例]

【0096】以下，藉由實施例及比較例更具體地說明本發明，惟本發明不限定於以下的實施例。

【0097】以下顯示(甲基)丙烯酸樹脂(A)及(cA)之合成所用的原料。

含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)：

丙烯酸2-羥基乙酯，股份有限公司日本觸媒，

甲基丙烯酸2-羥基乙酯，股份有限公司日本觸媒，

丙烯酸4-羥基丁酯，大阪有機化學工業股份有限公司

(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)：

丙烯酸 2-乙基己酯，大阪有機化學工業股份有限公司，

丙烯酸正丁酯，大阪有機化學工業股份有限公司，

丙烯酸十二酯，大阪有機化學工業股份有限公司，

丙烯酸 2-甲氧基乙酯，大阪有機化學工業股份有限公司，

丙烯酸乙酯，股份有限公司日本觸媒，

甲基丙烯酸甲酯，股份有限公司日本觸媒

含羧基的單體(m-3)：

丙烯酸，股份有限公司日本觸媒，

甲基丙烯酸，股份有限公司日本觸媒

自由基聚合起始劑：

2,2'-偶氮雙(異丁腈)，富士軟片和光純藥股份有限公司

RAFT劑：

2-「(十二基巯基硫羰基)巯基」丙酸，富士軟片和光純藥股份有限公司，

雙{4-[乙基-(2-羥基乙基)胺甲醯基]苄基}三硫代碳酸酯，富士軟片和光純藥股份有限公司，

S,S-二苄基三硫代碳酸酯，富士軟片和光純藥股份有限公司，

2-苄基-2-丙基二硫代苯甲酸，大內新興化學工業股份有限公司

添加劑：

2-甲基-2-正丁基碯基-丙酸乙酯，大塚化學股份有限公司

含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)：

Karenz(商標)MOI，2-異氰酸基乙基甲基丙烯酸酯，昭和電工股份有限公司，

AOI-VM(商標)，2-異氰酸基乙基丙烯酸酯，昭和電工股份有限公司

【0098】 以下顯示(甲基)丙烯酸樹脂(A)及(cA)之合成例。(甲基)丙烯酸樹脂(A)及(cA)之重量平均分子量、分子量分布、酸價及玻璃轉移溫度係以上述方法進行測定、算出。(甲基)丙烯酸樹脂(A)及(cA)的乙烯性不飽和基當量係如上述，由饋入量算出。羥值係依照JIS K 0070：1992，對於將樹脂1g乙醯化時與羥基鍵結的乙酸，中和所需要的氫氧化鉀之質量(mg)。表1中顯示(甲基)丙烯酸樹脂(A)及(cA)之重量平均分子量、分子量分布、乙烯性不飽和基當量、羥值、酸價及玻璃轉移溫度。

【0099】

[合成例1(實施例1-1)]

於附有攪拌機、溫度調節器、回流冷卻器、滴液漏斗及溫度計之反應裝置中，加入丙烯酸2-乙基己酯132質量份(71.6莫耳)、丙烯酸2-羥基乙酯33質量份(28.4莫耳)、2-[(十二基巰基硫羰基)巰基]丙酸0.23質量份、2,2'-偶氮雙(異丁腈)0.05質量份及作為溶劑的乙酸乙酯471質量份。開

始加熱回流開始後，反應10小時。其次，將反應物之溫度降低至60℃，通過滴液漏斗滴下2-異氰酸基乙基甲基丙烯酸酯24.7質量份(15.9莫耳)與作為胺基甲酸酯化觸媒的二月桂酸二丁錫0.19質量份之混合液。滴下結束後，將反應系統在70℃下保持4小時，而使異氰酸基消失。藉此，得到包含重量平均分子量300,000、玻璃轉移溫度-50℃、乙烯性不飽和基當量1,189g/mol的(甲基)丙烯酸樹脂(A1)之固體成分35質量%的溶液。

【0100】

[合成例2~4(實施例1-2~1-4)]

除了使用表1中所示的組成以外，與合成例1同樣地，得到(甲基)丙烯酸樹脂(A2)~(A4)。

【0101】

[比較合成例1(比較例1-1)]

於附有攪拌機、溫度調節器、回流冷卻器、滴液漏斗及溫度計之反應裝置中，加入丙烯酸酯2-乙基己酯132質量份(71.6莫耳)、丙烯酸2-羥基乙酯33質量份(28.4莫耳)、2,2'-偶氮雙(異丁腈)0.08質量份及作為溶劑的乙酸乙酯471質量份。開始加熱回流開始後，反應10小時。其次，將反應物之溫度降低至60℃，通過滴液漏斗滴下2-異氰酸基乙基甲基丙烯酸酯16.5質量份(10.6莫耳)與作為胺基甲酸酯化觸媒的二月桂酸二丁錫0.18質量份之混合液。滴下結束後，將反應系統在70℃下保持4小時，而使異氰酸基消失。藉此，得到包含重量平均分子量600,000、玻璃轉移

溫度 -45°C、乙烯性不飽和基當量 1,707g/mol 的(甲基)丙烯酸樹脂(cA1)之固體成分 35 質量% 的溶液。

【 0102】

[比較合成例 2 (比較例 1-2)]

除了代替 2-[(十二基巰基硫羰基)巰基]丙酸，使用 2-甲基-2-正丁基碯基-丙酸乙酯，使用表 1 中所示的組成以外，與合成例 1 同樣地，得到(甲基)丙烯酸樹脂(cA2)。

【 0103】

[比較合成例 3 (比較例 1-3)]

除了使用表 1 中所示的組成以外，與合成例 1 同樣地，得到(甲基)丙烯酸樹脂(cA3)。

【 0104】

【表 1】

	實施例				比較例			
	1-1 合成例1 A1	1-2 合成例2 A2	1-3 合成例3 A3	1-4 合成例4 A4	1-1 比較 合成例1 cA1	1-2 比較 合成例2 cA2	1-3 比較 合成例3 cA3	
含羥基的(甲基)丙烯酸酯 (m-1)	丙烯酸2-羥基乙酯	28.4		20.6	28.4	28.1		
	甲基丙烯酸2-羥基乙酯		21.2					
	基丙烯酸4-羥基丁酯	71.6	35.0	27.3	71.6	70.0	59.0	
	丙烯酸酯2-乙基己酯			63.4			24.0	
(甲基)丙烯酸胺 (m-2)	丙烯酸正丁酯		34.5					
	丙烯酸十二酯							
	丙烯酸2-甲氧基乙酯			55.2				
	丙烯酸乙酯			22.7				
含羥基的單體 (m-3)	甲基丙烯酸甲酯		9.2					
	丙烯酸			1.9			17.0	
	甲基丙烯酸				1.4	1.9		
合計								
自由基聚合起始劑	2,2'-偶氮雙(異丁腈)	100	100	100	100	100	100	
鏈轉移劑 (RAFT劑)	2-[(十二基巯基)羧基]丙酸	0.03	0.02	0.02	0.02	0.05	0.0028	
	雙(4-[乙基-(2-羥基乙基)胺甲酯基]苯基)三硫代碳酸酯	0.14	0.11					
	S,S-二苄基三硫代碳酸酯			0.1			0.1	
	2-羧基-2-丙基二硫代羧酸				0.06			
添加劑	2-甲基-2-正丁基硫基-丙酸乙酯					0.000038		
	NOI	15.9	17.8		7.7	10.6	3.7	
含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物 (a)	A01-VM			19.2			0.00046	
	含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)對於羥基的莫耳比*2	56.1	83.9	70.4	37.4	37.4	13.1	
Mw/Mn								
		4	3.5	2.5	5.5	20	1.5	
Mw								
		300,000	400,000	450,000	600,000	600,000	189,000	
Mn								
		1189	1138	847	1707	1707	4497	
Mw/Mn								
		36.9	9.5	27.8	55.0	55.0	82.8	
酸價mgKOH/g								
		0.0	0.0	6.5	5.9	0.0	6.4	
Tg(°C)								
		-50	-55	-40	-40	-45	-50	
							-35	

*1 每100質量份單體的質量份
 *2 關於A1~A4、cA1及cA2為對制鏈羥基的莫耳比，關於cA3為對末端羥基的莫耳比。

【0105】以下顯示黏著劑組成物之調製所用的原料。

光聚合起始劑(B)：

TPO：2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物(BASF公司，商品名：L-TPO)

交聯劑(C)

L-45E：三羥甲基丙烷的甲苯二異氰酸酯加成物(東曹股份有限公司，商品名：Coronate L-45E)，

TETRAD-X：N,N'-[1,3-伸苯基雙(亞甲基)]雙[雙(環氧乙烷-2-基甲基)胺](三菱瓦斯化學股份有限公司製，商品名：TETRAD-X)

【0106】

[黏著劑組成物之調製]

於包含合成例1~4及比較合成例1~3所得之(甲基)丙烯酸樹脂(A1)~(A4)及(cA1)~(cA3)的溶液中，添加作為稀釋溶劑的乙酸乙酯，分別以(甲基)丙烯酸樹脂(A1)~(A4)及(cA1)~(cA3)之含量成為30質量%之方式調整。使用此溶液，藉由以下所示的方法得到黏著劑組成物。

【0107】於活性線被阻隔的室內，在塑膠製容器內，分別以表2所示的含量(質量份)添加表2所示的(甲基)丙烯酸樹脂(A)或(cA)與光聚合起始劑(B)與交聯劑(C)並攪拌，得到黏著劑組成物(B1)~(B4)及(cB1)~(cB3)。表2中的(甲基)丙烯酸樹脂(A1)~(A4)及(甲基)丙烯酸樹脂(cA1)~(cA3)之數值係所用的溶液之固體成分，亦即(甲基)丙烯酸樹脂(A1)~(A4)及(cA1)~(cA3)之使用量(質量份)。光聚

合起始劑(B)之數值係相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)或(cA)100質量份而言光聚合起始劑(B)之使用量(質量份)。
交聯劑(C)之數值係相對於(甲基)丙烯酸樹脂(A)或(cA)100質量份而言交聯劑(C)之使用量(質量份)。

【0108】

[實施例2-1] 黏著薄片之製作

作為隔離物，準備聚矽氧系輕剝離PET薄膜(東洋紡股份有限公司，品名：E7006，厚度25 μm)，對於施有脫模處理之面，以硬化後的厚度成為20 μm 之方式，使用塗佈器塗佈黏著劑組成物(B1)，在100 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱乾燥2分鐘，形成黏著劑層。其次，作為薄片狀基材，準備厚度90 μm 的PO薄膜。以PO薄膜的電暈處理面接著於黏著劑層的露出面之方式，使用橡膠輥將PO薄膜貼附於黏著劑層。在40 $^{\circ}\text{C}$ 下3日，於烘箱中熟化，使黏著劑層進行交聯硬化，得到實施例2-1之黏著薄片。

【0109】

[實施例2-2~2-4及比較例2-1~2-3] 黏著薄片之製作

除了代替黏著劑組成物(B1)，使用表2中的記載的黏著劑組成物以外，與實施例2-1同樣地，得到實施例2-2~2-4及比較例2-1~2-3之黏著薄片。

【0110】

【表 2】

黏著劑組成		實施例 2-1	實施例 2-2	實施例 2-3	實施例 2-4	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3
(甲基)丙烯酸樹脂(A)	A1	B1	B2	B3	B4	cB1	cB2	cB3
	A2	100	100					
	A3			100				
	A4				100			
(甲基)丙烯酸樹脂(cA)	cA 1					100		
	cA 2						100	
	cA 3							100
光聚合起始劑(B)	TP0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	L-45E	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	
交聯劑(C)	TETRAD-X			1.0				0.1
	黏著劑測定用薄片的黏著劑層之膜厚(μm)	20	20	20	20	20	20	20
UV照射前黏著力(30°剝離強度)(N/25m)		9.1	10.0	10.0	7.5	8.1	8.1	11.1
UV照射後黏著力(30°剝離強度)(N/25m)		0.65	0.68	0.75	0.62	0.90	3.30	8.80
DAF飛散		A	A	A	A	B	B	C
晶片邊緣剝離		A	A	A	A	C	B	D
接著劑層分割性		A	A	A	A	A	D	A
切口寬度		S	S	A	S	B	B	B
拾取性		A	A	A	A	C	B	B

【0111】

[切割-晶粒接合一體型薄膜之製作]

將接著劑層的兩面被覆蓋膜所保護之晶粒接合薄膜 (FH-D25T-50, 昭和電工材料股份有限公司) 的單面之覆蓋膜剝離, 而使接著劑層露出。剝離該接著劑層與輕剝離 PET 薄膜而使黏著劑層露出, 以橡膠輥貼合實施例 2-1~2-4 及比較例 2-1~2-3 之黏著薄片的黏著劑層。在室溫下放置 1 日, 得到切割-晶粒接合一體型薄膜。

【0112】

[評價]

(1) UV 照射前黏著力 (30°剝離強度) 之測定

如以下, 藉由測定 30°剝離強度而評價實施例及比較例之黏著薄片對於晶粒接合薄膜的黏著力。從切割-晶粒接合一體型薄膜切出寬度 25mm 及長度 100mm 的試料。剝離切割-晶粒接合一體型薄膜之未貼附黏著薄片之側的覆蓋膜, 使用雙面膠帶將接著劑層貼附於聚碳酸酯板, 得到黏著力測定用樣品。使用拉伸試驗機 (VPA-H200, 協和界面科學股份有限公司), 測定黏著薄片對於晶粒接合薄膜的剝離強度。測定條件係設為剝離角度 30°、拉伸速度 600mm/分鐘。尚且, 試料的保存及剝離強度之測定係在溫度 23℃、相對濕度 40% 之環境下進行。表 2 中顯示結果。

【0113】

(2) UV 照射後黏著力 (30°剝離強度) 之測定

對於切割-晶粒接合一體型薄膜，從黏著薄片的基材側之面，於照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之條件下照射紫外線(UV)，得到UV照射後黏著力之測定用樣品。於UV照射中，使用輸送帶型紫外線照射裝置(EYEGRAPHICS股份有限公司，2KW燈， $80\text{W}/\text{cm}$)。其後，以與UV照射前黏著力(30° 剝離強度)之測定相同的方法，測定黏著薄片對於晶粒接合薄膜的剝離強度。表2中顯示結果。

【0114】

(3)加工性評價

(i)加工性評價用試料之製作

在矽晶圓(直徑：12吋，厚度： $775\mu\text{m}$)之表面上貼附保護膠帶(BG膠帶)。其後，進行矽晶圓之隱形切割。亦即，對於貼附有BG膠帶之側相反側的矽晶圓之面(背面)，在以下條件下照射雷射光，而在矽晶圓內部形成改質層。

<隱形切割條件>

- 隱形切割裝置：DFL7361(股份有限公司DISCO)
- 雷射振盪器型式：Q開關半導體激發固體雷射
- 波長： 1342nm
- 頻率： 90kHz
- 輸出： 1.7W
- 通過數：2
- 晶片尺寸： $10\text{mm}\times 10\text{mm}$
- 切割速度： $700\text{mm}/\text{秒}$

【0115】研磨隱形切割後的矽晶圓直到成為厚度 $30\mu\text{m}$ 為止。於研磨中使用研磨拋光裝置(DGP8761，股份有限公司DISCO)。在以下條件下，於研磨後的矽晶圓上貼附切割-晶粒接合一體型薄膜的接著劑層，使切割膠帶的基材側之面朝向切割環。其後，從矽晶圓之表面剝離BG膠帶。

<貼附條件>

- 貼附裝置：DFM2800(股份有限公司DISCO)
- 貼附溫度： 70°C
- 貼附速度： 10mm/s
- 貼附張力水準：水準6

【0116】其次，使用晶粒分離機(DDS2300，股份有限公司DISCO)，在以下條件下進行冷卻擴張。其後，在以下之條件下使切割-晶粒接合一體型薄膜的基材層(PO薄膜)熱收縮。經過該等步驟，使矽晶圓及接著劑層單片化成複數的附接著劑片的晶片(尺寸 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$)。

<冷卻擴張條件>

- 冷卻溫度： -15°C
- 冷卻時間：120秒
- 上推量：12mm
- 上推速度： 200mm/秒
- 上推後的保持時間：3秒

<熱收縮條件>

- 加熱器溫度：220℃
- 加熱器旋轉速度：5°/秒
- 上推量：8mm
- 膠帶冷卻等待時間：10秒

【0117】將矽晶圓及接著劑層單片化後，對於黏著劑層，從黏著薄片的基材側之面，在以下條件下進行紫外線照射。藉此，使黏著劑層硬化而使對於接著劑層的黏著力降低。

<紫外線照射條件>

- 紫外線之照度：100mW/cm²
- 紫外線之照射量：150mJ/cm²

【0118】

(ii)加工性之評價

(DAF飛散)

於冷卻擴張及熱收縮後，對於DAF飛散，用以下基準進行評價。表2中顯示結果。

A：DAF飛散完全不發生。

B：未達到DAF飛散，但是在接著劑層與黏著劑層之界面看到剝離或浮起。

C：DAF飛散係在至少一處發生。

【0119】

(晶片邊緣剝離)

於冷卻擴張及熱收縮後，對於附接著劑片的晶片之邊緣部中的接著劑層與黏著劑層之剝離，用以下基準進行評價。表2中顯示結果。

A：於邊緣部中，完全看不到剝離。

B：在從邊緣部起1mm以上且未達2mm之長度，看到剝離。

C：在從邊緣部起2mm以上且未達3mm之長度，看到剝離。

D：在從邊緣部起3mm以上之長度，看到剝離。

【0120】

(接著劑層之分割性)

以顯微鏡觀察冷卻擴張及熱收縮後的矽晶圓之全面，用以下基準評價接著劑層之分割性。表2中顯示結果。

A：接著劑層被完全地分割。

D：在接著劑層之至少一處有未分割的部分。

【0121】

(切口寬度)

使用顯微鏡，測定單片化後之附接著劑片的晶片之間隔(切口寬度)。對於矽晶圓外周部(上下左右)之各二處與中央部之一處，分別測量(合計18點)MD/TD方向的切口寬度，求出其平均值。用以下基準進行評價。表2中顯示結果。

S：切口寬度的平均值為100 μm 以上且未達150 μm 。

A：切口寬度的平均值為 $70\mu\text{m}$ 以上且未達 $100\mu\text{m}$ 。

B：切口寬度的平均值為 $50\mu\text{m}$ 以上且未達 $70\mu\text{m}$ 。

【0122】

(拾取性)

實施上述評價後，在以下條件下拾取100個附接著劑的晶片，用以下基準進行評價。表2中顯示結果。

<拾取條件>

• 晶粒接合裝置：DB-830P(FASFORD TECHNOLOGY 股份有限公司)

• 上推銷：EJECTOR NEEDLE SEN2-83-05(直徑： 0.7mm ，前端形狀：半徑 $350\mu\text{m}$ 的半球，MICROMECHANICS 公司)

• 上推高度： $250\mu\text{m}$

• 上推速度： 1mm/秒

• 上推銷數：9支

<評價基準>

A：拾取的成功率為100%。

B：拾取的成功率為80%以上且未達100%。

C：拾取的成功率為60%以上且未達80%。

【0123】 使用實施例2-1~2-3之黏著薄片所製作的切割-晶粒接合一體型薄膜係加工性評價之結果皆良好。特別地，實施例2-1、2-2及2-4係切口寬度的評價為「S」。

從達成優異的拾取性之觀點來看，切口寬度係在隱形切割的製程中被視為重要的項目之一。另一方面，比較例皆切口寬度之評價為「B」。此外，比較例皆在冷卻擴張及熱收縮之後發生晶片邊緣剝離，亦發生拾取不良。使用由有機碲自由基聚合所製造的共聚物而得的(甲基)丙烯酸樹脂之比較例2-2，由於低分子量成分少，斷裂應力的傳播不足，因此接著劑層分割性為D。

[產業上的利用可能性]

【0124】根據本揭示，可提供一種適合黏著劑組成物的(甲基)丙烯酸樹脂。藉由使用(甲基)丙烯酸樹脂所製造的黏著劑組成物而形成的黏著劑層，係可較佳使用作為再剝離型黏著薄片，尤其切割-晶粒接合一體型薄膜的黏著劑層。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種切割-晶粒接合一體型薄膜之製造方法，其包含：

(甲基)丙烯酸樹脂之製造步驟：包含將含有含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)及(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)之原料單體群(M)進行可逆加成裂解鏈轉移(RAFT)聚合，而得到共聚物(A-0)之步驟(i)，及

在前述共聚物(A-0)所具有的側鏈羥基之一部分附加含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)，得到具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂(A)之步驟(ii)；

黏著劑組成物之製造步驟：包含將藉由前述(甲基)丙烯酸樹脂之製造步驟所得之具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂(A)、光聚合起始劑(B)與交聯劑(C)進行混合之步驟(iii)；

黏著薄片之製造步驟：包含將藉由前述黏著劑組成物之製造步驟所得之黏著劑組成物塗佈於薄片狀基材而製作黏著劑層與在前述黏著劑層中形成交聯構造；以及

在藉由前述黏著薄片之製造步驟所得之形成有交聯構造的黏著劑層上層合接著劑層。

【請求項2】一種切割-晶粒接合一體型薄膜之製造方法，其包含：

(甲基)丙烯酸樹脂之製造步驟：包含將含有含羥基的(甲基)丙烯酸酯(m-1)及(甲基)丙烯酸烷酯(m-2)之原料單體群(M)進行可逆加成裂解鏈轉移(RAFT)聚合，而得到共聚

物(A-0)之步驟(i)，及

在前述共聚物(A-0)所具有的側鏈羥基之一部分附加含異氰酸基的乙烯性不飽和化合物(a)，得到具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂(A)之步驟(ii)；

黏著劑組成物之製造步驟：包含將藉由前述(甲基)丙烯酸樹脂之製造步驟所得之具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂(A)、光聚合起始劑(B)與交聯劑(C)進行混合之步驟(iii)；以及

將藉由前述黏著劑組成物之製造步驟所得之黏著劑組成物塗佈於接著劑層。

【請求項3】如請求項1或2之切割-晶粒接合一體型薄膜之製造方法，其中前述原料單體群(M)進一步含有含羧基的單體(m-3)。

【請求項4】如請求項1或2之切割-晶粒接合一體型薄膜之製造方法，其中前述具有乙烯性不飽和基的(甲基)丙烯酸樹脂(A)之分子量分布(Mw/Mn)為2.4~10.0。

【請求項5】如請求項1或2之之切割-晶粒接合一體型薄膜製造方法，其中前述交聯劑(C)係選自由聚異氰酸酯及多環氧化合物所成之群組的至少一種。