



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202503003 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：113123611

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 25 日

(51)Int. Cl. : C09J133/08 (2006.01)

C09J7/30 (2018.01)

B32B7/10 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

(30)優先權：2023/06/30 日本

2023-108814

(71)申請人：日商東亞合成股份有限公司(日本) TOAGOSEI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：竹谷伸幸 TAKEYA, NOBUYUKI (JP)；大房一樹 OOFUSA, KAZUKI (JP)；橋本祐介 HASHIMOTO, YUUSUKE (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 47 頁

(54)名稱

活性能量射線硬化型黏著劑組成物及黏著片材

(57)摘要

本發明之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，係不含有在一分子內具有 2 個以上反應性不飽合鍵之化合物，含有側鏈具有選自由醚基、羥基、脂肪族三級碳、二級胺基及三級胺基所成群中至少一種之丙烯酸系黏著性聚合物 (A)；且丙烯酸系黏著性聚合物 (A)，係含有具有奪氫型光聚合起始劑結構之結構單元 (U1)；丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 中之結構單元 (U1) 的含有比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的所有結構單元係 0.1 質量%以上且 50 質量%以下；交聯劑的含量，相對於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的含量 100 質量份係 0 質量份以上且 3 質量份以下。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

活性能量射線硬化型黏著劑組成物及黏著片材

【中文】

本發明之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，係不含有在一分子內具有2個以上反應性不飽和鍵之化合物，含有側鏈具有選自由醚基、羥基、脂肪族三級碳、二級胺基及三級胺基所成群中至少一種之丙烯酸系黏著性聚合物（A）；且丙烯酸系黏著性聚合物（A），係含有具有奪氫型光聚合起始劑結構之結構單元（U1）；丙烯酸系黏著性聚合物（A）中之結構單元（U1）的含有比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元係0.1質量%以上且50質量%以下；交聯劑的含量，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）的含量100質量份係0質量份以上且3質量份以下。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

活性能量射線硬化型黏著劑組成物及黏著片材

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種活性能量射線硬化型黏著劑組成物及黏著片材。

【先前技術】

【0002】 黏著劑，係被加工為膠帶及標籤等各種型態，並利用於廣泛用途。近年，為了對應電子技術之進步，半導體裝置的製造步驟中，亦以改善半導體製造時之處理性及半導體元件之進一步高性能化為目的而使用黏著片材（例如，參照專利文獻1及專利文獻2）。

【0003】 專利文獻1中，係揭露一種耐熱暫時接著用黏著膠帶，其係含有丙烯酸系聚合物、能量射線聚合性寡聚物、聚合起始劑、及交聯劑，並形成有由聚合起始劑藉由熱重量測定之重量減少率為指定值以下之黏著劑層形成用材料所成之黏著劑層。此外，專利文獻2中，係揭露一種黏著膠帶，其係具備含有(甲基)丙烯酸系聚合物、及波長385nm下之莫耳吸光係數為指定值以上之光聚合起始劑之黏著劑層。此等黏著膠帶係用於暫時固定電子零件或表面保護之目的，並在不需固定電子零件或表面保護時藉由照射活性能量射線降低接著強度，表現易剝離性。

【0004】 此外，近年，伴隨半導體裝置之高性能化及薄型化，作為新半

導體製造技術已提案FOWLP (Fan Out Wafer Level Package) 技術及三維積層半導體 (3D-IC) 技術。FOWLP, 係在半導體晶圓上形成再配線層並將端子擴及至半導體晶片外側之技術, 藉此能夠達成半導體裝置之進一步高性能化及薄型化。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0005】

〔專利文獻 1〕日本特開 2012-31316 號公報

〔專利文獻 2〕日本特開 2016-89045 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之技術問題〕

【0006】 藉由FOWLP之半導體製造步驟中, 係進行以下步驟: 在玻璃等支撐基板上貼附黏著膠帶, 在該黏著膠帶之黏著劑層上載置半導體晶片並將半導體晶片暫時固定於支撐基板上後, 進一步進行各種積層步驟, 藉此在支撐基板上形成積層體, 隨後, 將包含半導體晶片之積層體從支撐基板剝離。根據此方法, 可使半導體製造時之處理性良好, 並同時實現半導體裝置之進一步薄型化及高性能化。此外, 作為將包含半導體晶片之積層體從支撐基板剝離之方法, 係利用活性能量射線並藉由照射活性能量射線降低黏著劑層之接著力之方法, 其可實現剝離步驟之簡便化, 於工業上亦有用。

【0007】 對於用於上述半導體製造步驟之用途之黏著膠帶, 期望具有以

下性能：在支撐基板上形成積層體時對被黏物表現高接著性，但將包含半導體晶片之積層體從支撐基板剝離時，可容易地將該積層體從支撐基板剝離。此外，半導體製造步驟中，例如有施以200°C以上之高溫加熱處理之情形，對於用於半導體製造步驟之黏著膠帶，要求具有以下性能：對高溫加熱處理亦不易產生浮起或發泡，耐熱性優異。

【0008】 本發明，係有鑑於上述情事所成之發明，其目的之一在於提供一種活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其係藉由照射活性能量射線表現易剝離性，且可形成耐熱性優異之黏著劑層。此外，其另一目的在於提供一種黏著片材，其係藉由照射活性能量射線表現易剝離性，且耐熱性優異。

〔技術手段〕

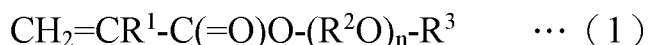
【0009】 本發明人，為了解決上述課題而進行深入研究，注意到可藉由照射活性能量射線促進交聯結構形成，藉此實現黏著劑層之易剝離化。而且，基於此觀點，發現將特定結構導入聚合物時，可確保黏著劑層之耐熱性並同時改善易剝離性。具體而言，根據本發明，可提供以下活性能量射線硬化型黏著劑組成物及黏著片材。

【0010】 〔1〕一種活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其係不含有在一分子內具有 2 個以上反應性不飽和鍵之化合物，含有側鏈具有選自由醚基、羥基、脂肪族三級碳、二級胺基及三級胺基所成群中至少一種之丙烯酸系黏著性聚合物 (A)；且前述丙烯酸系黏著性聚合物 (A)，係含有具有奪氫型光聚合起始劑結構之結構單元 (U1)；前述丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 中之前述結構單元 (U1) 的含有比例，相對於前述丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的所有結

構單元係 0.1 質量%以上且 50 質量%以下；交聯劑的含量，相對於前述丙烯酸系黏著性聚合物（A）的含量 100 質量份係 0 質量份以上且 3 質量份以下。

〔2〕如〔1〕所記載之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其中，前述丙烯酸系黏著性聚合物（A），係含有源自(甲基)丙烯酸系單體之結構單元（U2），且前述(甲基)丙烯酸系單體係具有選自由醚基、羥基、脂肪族三級碳（惟，構成甲基丙烯醯基中之碳-碳雙鍵之碳原子除外）、二級胺基及三級胺基所成群中至少一種；前述丙烯酸系黏著性聚合物（A）中之前述結構單元（U2）的含有比例，相對於前述丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元係 10 質量%以上。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所記載之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其中，前述丙烯酸系黏著性聚合物（A），係含有源自以下述式（1）表示之單體之結構單元。



（式（1）中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 表示碳數 2~6 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基； R^3 表示氫原子或碳數 1~20 之一價烴基； n 表示 2~100 的整數。）

〔4〕如〔1〕~〔3〕中任一項所記載之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其中，前述丙烯酸系黏著性聚合物（A）的玻璃轉移溫度為-70°C以上且 0°C以下。

〔5〕如〔1〕~〔4〕中任一項所記載之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其中，前述丙烯酸系黏著性聚合物（A）之重量平均分子量為 100,000 以上。

〔6〕如〔1〕~〔5〕中任一項所記載之活性能量射線硬化型黏著劑組成

物，其中，前述丙烯酸系黏著性聚合物（A），係含有相對於前述丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元為 50 質量%以上之源自選自由大氣壓下的沸點為 150°C以下之(甲基)丙烯酸系單體及大氣壓下的沸點為 200°C以上之(甲基)丙烯酸系單體所成群中至少一種單體之結構單元。

〔7〕如〔1〕～〔6〕中任一項所記載之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其係含有前述交聯劑。

〔8〕如〔1〕～〔7〕中任一項所記載之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其係用於半導體製造步驟。

〔9〕一種黏著片材，其係具備由如〔1〕～〔8〕中任一項所記載之活性能量射線硬化型黏著劑組成物所形成之黏著劑層。

〔10〕如〔9〕所記載之黏著片材，其中，與被黏物貼合前之前述黏著劑層基於前述丙烯酸系黏著性聚合物（A）之凝膠分率為 90%以下。

〔11〕如〔9〕或〔10〕所記載之黏著片材，其中，前述黏著劑層，係藉由熱重量測定在升溫速度 20°C/min 及升溫範圍 25～350°C的條件下所測定之 200°C下之重量減少率為 5 重量%以下。

〔12〕如〔9〕～〔11〕中任一項所記載之黏著片材，其中，對貼合於被黏物之前述黏著片材照射活性能量射線前之剝離強度（S1）、與藉由對貼合於被黏物之前述黏著片材照射活性能量射線使前述黏著劑層基於前述丙烯酸系黏著性聚合物（A）之凝膠分率超過 90%後之剝離強度（S2）的比率（S2/S1）為 0.7 以下。

〔發明之效果〕

【0011】 根據本發明，可獲得一種黏著劑層及黏著片材，其係可藉由照射活性能量射線從被黏物容易地剝離，同時耐熱性優異。

【圖式簡單說明】

【0012】

〔圖1〕係表示黏著片材之一例之圖。

〔圖2〕係表示黏著片材的使用方法之一例之圖。

【實施方式】

【0013】 以下，對本發明進行詳細說明。又，本說明書中，「(甲基)丙烯酸」，係意指丙烯酸及／或甲基丙烯酸。「(甲基)丙烯酸酯」，係意指丙烯酸酯及／或甲基丙烯酸酯。

【0014】 <<活性能量射線硬化型黏著劑組成物>>

本發明之活性能量射線硬化型黏著劑組成物（以下，亦稱為「本組成物」），係含有具有奪氫型光聚合起始劑結構之丙烯酸系黏著性聚合物（A）、交聯劑的含量在指定範圍內、且不含有在一分子內具有 2 個以上反應性不飽和鍵之化合物（以下，亦稱為「反應性不飽和化合物」）之黏著劑組成物。由本組成物所形成之黏著劑層，係與被黏物貼合時具有高接著力，但在貼合黏著劑層與被黏物後藉由對黏著劑層照射活性能量射線降低接著強度，表現易剝離性。以下，首先針對本組成物中所含之丙烯酸系黏著性聚合物（A）及視需要配合之成分進行說明。

【0015】 （丙烯酸系黏著性聚合物（A））

丙烯酸系黏著性聚合物 (A)，係以源自(甲基)丙烯酸系單體之結構單元為主體之聚合物，具有黏著性。又，本說明書中，丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 以(甲基)丙烯酸系單體為「主體」，係表示相對於源自構成丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之單體的所有結構單元 (以下，亦稱為「所有結構單元」或「所有單體單元」)，源自(甲基)丙烯酸系單體之結構單元之比例理想為 50 質量%以上。從提升丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之黏著力之觀點而言，源自(甲基)丙烯酸系單體之結構單元之比例，更理想為 60 質量%以上，更加理想為 70 質量%以上，再更理想為 80 質量%以上。

【0016】 丙烯酸系黏著性聚合物 (A)，係側鏈具有奪氫型光聚合起始劑結構之聚合物，並含有具有奪氫型光聚合起始劑結構之結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (U1)」)。結構單元 (U1) 所具有之奪氫型光聚合起始劑結構，係源自藉由照射活性能量射線從其他分子奪取氫而生成自由基之化合物 (即，奪氫型光聚合起始劑) 之結構。作為活性能量射線，可列舉：紫外線、可見光及電子束等，理想係紫外線或電子束。

【0017】 作為結構單元 (U1) 所具有之奪氫型光聚合起始劑結構，可採用源自周知之奪氫型自由基聚合起始劑之結構。作為奪氫型光聚合起始劑之具體例，可列舉：二苯基酮、2-甲基二苯基酮、3-甲基二苯基酮、4-甲基二苯基酮、2,4,6-三甲基二苯基酮、4-苯基二苯基酮、4-(甲基苯硫基)苯基苯甲烷、甲基-2-二苯基酮、1-[4-(4-苯甲醯基苯硫基)苯基]-2-甲基-2-(4-甲基苯磺醯基)丙-1-酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯基酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮、及 4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯基酮等二苯基酮類；噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、異丙基噻噸酮、1-氯-4-丙基噻噸酮、3-[3,4-二甲基-9-側氧基-9H-噻噸酮-2-

基-氧]-2-羥丙基-N,N,N-三甲基氯化銨、及氟噻噸酮等噻噸酮類；除此之外，可列舉：苜基縮酮、蔥醌、乙基蔥醌、菲醌、咕噸酮 (xanthone)、及羥基苯乙酮等。此外，結構單元 (U1)，係可具有源自市售奪氫型光聚合起始劑之結構；前述市售奪氫型光聚合起始劑，例如商品名：OMNIPOL BP、OMNIPOL TX、OMNIPOL ASA、OMNIRAD 4PBZ、OMNIRAD 2702、OMNIRAD OMBB、OMNIRAD BMS、OMNIRAD EMK、OMNIRAD DETX、OMNIRAD ITX、OMNIRAD EDB、OMNIRAD EHA、OMNIRAD BP Flasks、OMNIRAD 4MBZ Flasks、ESACURE 3644 (以上，艾堅蒙 (IGM RESINS) 公司製) 等。

【0018】 從藉由照射活性能量射線之自由基產生效率高之觀點及耐熱性優異之觀點而言，結構單元 (U1) 中，理想係具有二苯基酮骨架之結構單元。

【0019】 結構單元 (U1)，係可為源自具有奪氫型光聚合起始劑結構之(甲基)丙烯酸系單體之結構單元。如此之(甲基)丙烯酸系單體係可以市售品取得。作為其具體例，可列舉商品名 MBP (新菱公司製) 等。

【0020】 丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 中，結構單元 (U1) 的含有比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的所有結構單元，係 0.1 質量%以上且 50 質量%以下。若結構單元 (U1) 的含有比例未滿 0.1 質量%，則有照射活性能量射線時無法充分進行利用丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之交聯結構之形成的疑慮。因此，結構單元 (U1) 的含有比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的所有結構單元，理想為 0.5 質量%以上，更理想為 1 質量%以上。

【0021】 此外，為了抑制因照射活性能量射線而形成過量交聯結構從而導致黏著劑層脆化，結構單元 (U1) 的含有比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的所有結構單元，理想為 40 質量%以下，更理想為 35 質量%以下，更

加理想為 30 質量%以下，再更理想為 20 質量%以下，更進一步理想為 15 質量%以下。結構單元 (U1)，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0022】 丙烯酸系黏著性聚合物 (A)，係同時在側鏈具有結構單元 (U1) 及選自由醚基、羥基、脂肪族三級碳、二級胺基及三級胺基所成群中至少一種。使用如此之丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 形成黏著劑層，並對該黏著劑層照射活性能量射線，藉此從丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之側鏈部分奪取氫，並經由該奪氫部分形成交聯結構。

【0023】 更詳細而言，藉由對由本組成物所形成之黏著劑層照射活性能量射線，在黏著劑層中由結構單元 (U1) 中之奪氫型光聚合起始劑結構生成自由基。藉由此自由基，從丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之側鏈部分 (更詳細而言，與側鏈中之醚基、二級胺基或三級胺基鄰接之 C-H 鍵、或羥基、脂肪族三級碳) 奪取氫，生成碳自由基及/或氧自由基。以如此方式生成之自由基會彼此偶聯，藉此形成交聯結構。此外，在黏著劑層中由側鏈間之交聯形成緊密交聯結構，藉此可使黏著片材之接著強度降低。即，本黏著片材，係在貼合於被黏物後，在照射活性能量射線前保有高接著力，隨後藉由照射活性能量射線，在丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之分子間或分子內充分形成交聯結構，藉此表現易剝離性。

【0024】 具體而言，丙烯酸系黏著性聚合物 (A)，理想係含有源自具有選自由醚基、羥基、脂肪族三級碳 (惟，構成甲基丙烯醯基中之碳-碳雙鍵之碳原子除外)、二級胺基及三級胺基所成群中至少一種之(甲基)丙烯酸系單體之結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (U2)」)。藉由使用如此之單體進行聚合，可簡便地將選自由醚基、羥基、脂肪族三級碳、二級胺基及三級胺基所成群中

至少一種導入聚合物之側鏈。又，本說明書中，「脂肪族三級碳」，係指 1 個氫原子與 3 個碳原子鍵結之碳，且所鍵結之 3 個碳原子中至少 1 個為構成脂肪族烴基之碳原子。醚基，係指「烴基-O-烴基」中所含之「-O-」中與「-O-」鍵結之 2 個碳原子的至少其中 1 個與 1 個以上之氫原子直接鍵結之基團。

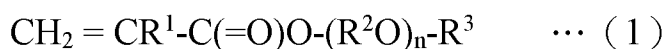
【0025】 作為構成結構單元 (U2) 之單體之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸烷氧烷基酯、具有脂肪族三級碳之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烴烷基酯、聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、含胺基之(甲基)丙烯酸酯等。

【0026】 作為此等之具體例，作為(甲基)丙烯酸烷氧烷基酯，可列舉：(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸乙氧基甲酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸正丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸正丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸正丙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸正丁氧基丙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸乙氧基丁酯、(甲基)丙烯酸正丙氧基丁酯、(甲基)丙烯酸正丁氧基丁酯等。

【0027】 作為具有脂肪族三級碳之(甲基)丙烯酸酯之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸甲基環己酯、(甲基)丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯、及(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯及(甲基)丙烯酸 EO 改性 2-乙基己酯等。

【0028】 作為(甲基)丙烯酸烴烷基酯之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丁酯、(甲基)丙烯酸 3-羥丁酯、及(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯等。

【0029】 作為聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯之具體例，可列舉以下述式(1)表示之單體。



(式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 表示碳數2~6之直鏈狀或支鏈狀伸烷基； R^3 表示氫原子或碳數1~20之一價烴基； n 表示2~100的整數。)

【0030】 上述式(1)中之 R^3 ，從原料的取得容易性之觀點而言，理想係烷基或芳基。 n 理想為2~50，更理想為2~30，更加理想為2~10。

【0031】 作為聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯之更進一步具體例，可列舉：聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-聚四乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、月桂氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、硬脂氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、辛氧基(octoxy)聚乙二醇-聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇-聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、及壬基苯氧基聚乙二醇-聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯等。此外，作為聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯之市售品，可列舉製品名：ARONIX M-101A、ARONIX M-102、ARONIX M-113、ARONIX M-120、ARONIX M-140(以上，東亞合成公司製)；BLEMMER PP系列、BLEMMER AP系列、BLEMMER PME系列、BLEMMER AME系列(以上，日油公司製)等。

【0032】 作為含胺基之(甲基)丙烯酸酯，可列舉：(甲基)丙烯酸二甲基胺基甲酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-二乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(二正丙基胺基)乙酯、(甲基)丙烯

酸 2-二甲基胺基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-二乙基胺基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(二正丙基胺基)丙酯、(甲基)丙烯酸 3-二甲基胺基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-二乙基胺基丙酯及(甲基)丙烯酸 3-(二正丙基胺基)丙酯等。

【0033】 從奪氫位置數多、容易藉由照射活性能量射線形成交聯結構之觀點而言，(甲基)丙烯酸系黏著性聚合物 (A)，理想係含有源自選自由(甲基)丙烯酸烷氧烷基酯、(甲基)丙烯酸羥烷基酯、及以上述式 (1) 表示之單體所成群中至少一種之結構單元，更理想係至少含有源自以上述式 (1) 表示之單體之結構單元。

【0034】 丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 中，結構單元 (U2) 的含有比例，從容易藉由照射活性能量射線形成交聯結構觀點而言，相對於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的所有結構單元理想為 10 質量%以上。結構單元 (U2) 的含有比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的所有結構單元，更理想為 15 質量%以上，更加理想為 20 質量%以上，再更理想為 25 質量%以上。結構單元 (U2) 的含有比例的上限雖無特別限制，從提升黏著性能之觀點而言，相對於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的所有結構單元，理想為 90 質量%以下，更理想為 85 質量%以下，更加理想為 80 質量%以下，再更理想為 75 質量%以下，更進一步理想為 70 質量%以下。

【0035】 丙烯酸系黏著性聚合物 (A)，係可進一步含有與結構單元 (U1) 及結構單元 (U2) 相異之結構單元 (以下，亦稱為「其他結構單元」)。作為構成其他結構單元之單體，可列舉例如：(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸之脂肪族環式酯、(甲基)丙烯酸之芳香族酯、含環氧基之(甲基)丙烯酸酯、含矽基之(甲基)丙烯酸酯、不飽和酸酐、(甲基)丙烯醯胺或其衍生物、含

腈基之(甲基)丙烯酸酯、芳香族乙烯基化合物及含醯亞胺基之乙烯基化合物、不飽和羧酸等。

【0036】 作為此等之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯及(甲基)丙烯酸月桂酯等。

【0037】 作為(甲基)丙烯酸之脂肪族環式酯之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸環十二酯等。作為(甲基)丙烯酸之芳香族酯之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯及(甲基)丙烯酸 3-苯氧基丙酯等。

【0038】 作為含環氧基之(甲基)丙烯酸酯之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯等。作為含矽基之(甲基)丙烯酸酯之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸三甲氧基矽基丙酯、(甲基)丙烯酸三乙氧基矽基丙酯、(甲基)丙烯酸甲基二甲氧基矽基丙酯及(甲基)丙烯酸二甲基甲氧基矽基丙酯等。作為不飽和酸酐之具體例，可列舉：馬來酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐等。

【0039】 作為(甲基)丙烯酸醯胺或其衍生物之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸醯胺、三級丁基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-異丙基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸醯胺及(甲基)丙烯酸醯基嗎啉等。

【0040】 作為含腈基之(甲基)丙烯酸酯之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸氰甲酯、(甲基)丙烯酸 1-氰乙酯、(甲基)丙烯酸 2-氰乙酯、(甲基)丙烯酸 1-氰丙

酯、(甲基)丙烯酸 2-氰丙酯、(甲基)丙烯酸 3-氰丙酯、(甲基)丙烯酸 4-氰丁酯、(甲基)丙烯酸 6-氰己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基-6-氰己酯及(甲基)丙烯酸 8-氰辛酯等。

【0041】 作為芳香族乙烯基化合物之具體例，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、鄰乙基苯乙烯、間乙基苯乙烯、對乙基苯乙烯、對正丁基苯乙烯、對異丁基苯乙烯、對三級丁基苯乙烯、鄰甲氧基苯乙烯、間甲氧基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、鄰氯基苯乙烯、間氯基苯乙烯、對氯基苯乙烯、對羥基苯乙烯、間羥基苯乙烯、鄰羥基苯乙烯、對異丙烯基苯酚、間異丙烯基苯酚、鄰異丙烯基苯酚、鄰乙基苯甲酸、間乙基苯甲酸、對乙基苯甲酸及二乙基苯等苯乙烯系化合物，以及乙烯基萘等。

【0042】 作為含醯亞胺基之乙烯基化合物之具體例，可列舉：馬來醯亞胺、N-取代馬來醯亞胺化合物等馬來醯亞胺化合物；N-甲基伊康醯亞胺、N-乙基伊康醯亞胺、N-丁基伊康醯亞胺、N-辛基伊康醯亞胺、N-2-乙基己基伊康醯亞胺、N-環己基伊康醯亞胺、N-月桂基伊康醯亞胺等伊康醯亞胺化合物；N-甲基檸康醯亞胺、N-乙基檸康醯亞胺、N-丁基檸康醯亞胺、N-辛基檸康醯亞胺、N-2-乙基己基檸康醯亞胺、N-環己基檸康醯亞胺、N-月桂基檸康醯亞胺等檸康醯亞胺化合物；N-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)琥珀醯亞胺、N-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)馬來醯亞胺、N-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)鄰苯二甲醯亞胺、N-(4-(甲基)丙烯醯氧基丁基)琥珀醯亞胺、N-(4-(甲基)丙烯醯氧基丁基)馬來醯亞胺、N-(4-(甲基)丙烯醯氧基丁基)鄰苯二甲醯亞胺等(甲基)丙烯醯亞胺化合物等。又，丙烯酸系黏著性聚合物(A)所含有之其他結構單元，可為僅有一種，亦可為

兩種以上。

【0043】 作為不飽和羧酸之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸、馬來酸、富馬酸、伊康酸、巴豆酸、檸康酸、肉桂酸、不飽和二羧酸之單烷基酯（馬來酸、富馬酸、伊康酸、檸康酸等之單烷基酯）等。

【0044】 從提升黏著性能之觀點而言，丙烯酸系黏著性聚合物（A），理想係含有源自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構單元。此外，從提升丙烯酸系黏著性聚合物（A）之彈性模數、實現耐熱性提升之觀點而言，構成源自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構單元之單體，理想為(甲基)丙烯酸烷基酯中之烷基部分之碳數為 1～8 之(甲基)丙烯酸烷基酯，更理想為該烷基部分之碳數為 1～4 之(甲基)丙烯酸烷基酯。

【0045】 丙烯酸系黏著性聚合物（A）中，源自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構單元之比例，從提升丙烯酸系黏著性聚合物（A）之黏著性能之觀點而言，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元，理想為 3 質量%以上，更理想為 5 質量%以上，更加理想為 10 質量%以上。丙烯酸系黏著性聚合物（A）中，源自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構單元之比例的上限雖無特別限定，從藉由照射活性能量射線來充分進行交聯形成之觀點而言，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元，理想為 95 質量%以下，更理想為 90 質量%以下，更加理想為 80 質量%以下。

【0046】 關於構成丙烯酸系黏著性聚合物（A）之單體，進一步地，從對本黏著片材施予熱負荷時抑制黏著劑層之發泡或剝離之觀點而言，丙烯酸系黏著性聚合物（A），理想係含有源自選自由沸點為 150°C 以下之(甲基)丙烯酸系單體及沸點為 200°C 以上之(甲基)丙烯酸系單體所成群中至少一種單體之結構

單元（以下，亦稱為「結構單元（W）」）。具體而言，結構單元（W）之比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元，理想為 30 質量%，更理想為 40 質量%以上，更加理想為 50 質量%以上，再更理想為 60 質量%以上，更進一步理想為 70 質量%以上，再進一步理想為 80 質量%以上。又，本說明書中，單體的沸點，係藉由富士通股份有限公司之科學研究資訊管理解決方案（ACD/Labs）所算出之預測值。又，本說明書中沸點係大氣壓下之值。

【0047】 從可提升丙烯酸系黏著性聚合物（A）之彈性模數並實現耐熱性提升之觀點、及在製造黏著片材之過程中容易揮發故可抑制黏著片材發泡之觀點而言，丙烯酸系黏著性聚合物（A），理想係含有源自沸點為 150°C 以下之（甲基）丙烯酸系單體之結構單元（以下，亦稱為「結構單元（W1）」）。具體而言，結構單元（W1）之比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元，理想為 10 質量%以上，更理想為 20 質量%以上，更加理想為 30 質量%以上。另一方面，從藉由照射活性能量射線而表現優異易剝離性之觀點而言，結構單元（W1）之比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元，理想為 80 質量%，更理想為 70 質量%以下，更加理想為 65 質量%以下。

【0048】 此外，從藉由照射活性能量射線而表現優異易剝離性之觀點、及施予熱負荷時可抑制黏著劑層中所含之單體（即未反應單體）揮發之觀點而言，丙烯酸系黏著性聚合物（A），理想係含有源自沸點為 200°C 以上之（甲基）丙烯酸系單體之結構單元（以下，亦稱為「結構單元（W2）」）。具體而言，結構單元（W2）之比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元，理想為 10 質量%以上，更理想為 20 質量%以上，更加理想為 30 質量%以上。此外，從提升黏著性能之觀點而言，結構單元（W2）之比例，相對於丙烯酸

系黏著性聚合物 (A) 的所有結構單元，理想為 80 質量%以下，更理想為 70 質量%以下，更加理想為 65 質量%以下。

【0049】 製造丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 時，可使用具有交聯性官能基之單體 (以下，亦稱為「含交聯性基之單體」)，藉此使丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 含有具有交聯性官能基之結構單元。藉由將具有交聯性官能基之結構單元導入丙烯酸系黏著性聚合物 (A)，可使黏著劑層之凝膠分率之調整變得容易。

【0050】 用於製造丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之含交聯性基之單體，並無特別限定。含交聯性基之單體，理想係選自由(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羥烷基化合物、含環氧基之(甲基)丙烯酸酯化合物、及含反應性矽基之(甲基)丙烯酸酯化合物所成群中至少一種。此等之中，特別係因具有可使丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之黏著力提升之傾向，理想為選自由(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸羥烷基化合物所成群中至少一種，更理想為選自由(甲基)丙烯酸及具有碳數 2 ~ 8 之羥烷基之(甲基)丙烯酸羥烷基化合物所成群中至少一種。

【0051】 將具有交聯性官能基之結構單元導入丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 時，具有交聯性官能基之結構單元的含有比例，相對於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的所有結構單元，理想為 0.1 質量%以上，更理想為 0.5 質量%以上，更加理想為 1 質量%以上。藉由使丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 中之具有交聯性官能基之結構單元的含有比例為 0.1 質量%以上，可適度形成交聯結構，藉此可抑制黏著劑層流動。丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 中，具有交聯性官能基之結構單元的含有比例的上限雖無特別限制，從確保所獲得之黏著劑層之黏著性能之觀點而言，相對於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的所有結構單元，理想

為 30 質量%以下，更理想為 20 質量%以下，更加理想為 15 質量%以下，特別理想為 10 質量%以下。

【0052】 · 丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之製造

丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之製造方法並無特別限制，可藉由周知之製造方法獲得。例如，可採用溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法、塊狀聚合等周知之自由基聚合方法聚合上述單體，藉此獲得丙烯酸系黏著性聚合物 (A)。

【0053】 作為藉由溶液聚合法之製造方法，可列舉：將有機溶劑及單體加入反應器，添加聚合起始劑，並加熱至 50~300°C 進行聚合之方法。

【0054】 含有單體之各原料的加入方法，可為一次加入所有原料之批次式初期一次性加入，亦可為將至少一部分原料連續供給至反應器中之半連續加入，亦可為連續供給所有原料並同時從反應器中連續地取出生成樹脂之連續聚合方式。

【0055】 作為用於溶液聚合法之有機溶劑，可例示：四氫呋喃及二噁烷等環狀醚類；苯、甲苯及二甲苯等芳香族烴化合物；乙酸乙酯及乙酸丁酯等酯類；丙酮、甲基乙基酮及環己酮等酮類等；原甲酸甲酯、原乙酸甲酯、甲醇、乙醇、異丙醇等醇類。作為有機溶劑，可使用此等之一種或兩種以上。有機溶劑的使用量，係使用於聚合之單體的合計量相對於有機溶劑與單體的合計量例如為 1~50 質量%之量。

【0056】 作為聚合起始劑，可使用偶氮系化合物、有機過氧化物、無機過氧化物等周知之自由基聚合起始劑，並無特別限定。此等之中，從安全上易處理、不易引起自由基聚合時之副反應之觀點而言，理想係偶氮系化合物。理

想係偶氮系化合物。此外，作為聚合起始劑，亦可使用由周知之氧化劑及還原劑所成之氧化還原（REDOX）型聚合起始劑。此外，進一步地，亦可併用聚合起始劑與周知之鏈轉移劑。

【0057】 作為聚合起始劑之具體例，作為偶氮系化合物，可列舉例如：2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2-(三級丁基偶氮)-2-氰基丙烷、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯 (dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate)) 等。

【0058】 作為有機過氧化物，可列舉例如：環己酮過氧化物、3,3,5-三甲基環己酮過氧化物、1,1-雙(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、二異丙苯過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷等。

【0059】 作為無機過氧化物，可列舉例如：過硫酸鉀、過硫酸鈉等。作為氧化還原型聚合起始劑，可列舉例如：以亞硫酸鈉、硫代硫酸鈉、羥甲亞磺酸鈉 (sodium formaldehyde sulfoxylate)、抗壞血酸、硫酸亞鐵等作為還原劑並以過氧二硫酸鉀 (potassium peroxodisulphate)、過氧化氫、三級丁基氫過氧化物等作為氧化劑之物等。製造丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 時，聚合起始劑的使用量，相對於用於聚合之所有單體 100 質量份，例如係 0.01~20 質量份。

【0060】 · 玻璃轉移溫度

丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 的玻璃轉移溫度 (T_g)，理想係在-80°C以上且 10°C以下之範圍內。若丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之 T_g 為-80°C以上，可充分提升黏著劑層之凝集力，從可充分確保接著性之觀點而言較理想。從提升

黏著劑層之接著性之觀點而言，丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之 T_g ，更理想為-70°C以上，更加理想為-60°C以上，再更理想為-55°C以上。

【0061】 另一方面，若丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之 T_g 為 10°C以下，從可獲得對被黏物之追隨性良好之黏著片材之觀點而言較理想。關於丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之 T_g 的上限，更理想為 5°C以下，更加理想為 0°C以下，再更理想為-5°C以下，特別理想為-10°C以下。丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之 T_g 的理想範圍，更理想為-80°C以上且 5°C以下之範圍，更加理想為-70°C以上且 0°C以下之範圍。

【0062】 又，本說明書中，聚合物之 T_g ，係從使用示差掃描熱量測定計 (DSC) 所獲得之熱通量曲線之基線與反曲點處之切點的交點來決定之值。詳細測定條件，係遵循後述實施例之記載。聚合物之 T_g ，係可藉由改變構成單體之種類及組成等而任意選擇。

【0063】 · 分子量特性

丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之重量平均分子量 (M_w)，從能夠發揮充分凝集力及良好接著性之觀點而言，理想係 100,000 以上。若丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之 M_w 為 100,000 以上，可確保充分的接著性及耐溶劑性。丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之 M_w ，更理想為 120,000 以上，更加理想為 150,000 以上，再更理想為 200,000 以上。

【0064】 丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之 M_w 的上限雖無特別限定，從確保黏著片材形成時之良好塗布性及處理性、進一步地確保製造容易性之觀點而言，理想為 3,000,000 以下，更理想為 2,000,000 以下，更加理想為 1,500,000 以下。丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之 M_w 之範圍，理想為 100,000 以上且

3,000,000 以下，更理想為 150,000 以上且 2,000,000 以下，更加理想為 200,000 以上且 1,500,000 以下。又，本說明書中，聚合物之分子量，係藉由凝膠滲透層析（GPC）所測定之聚苯乙烯換算值。

【0065】 關於丙烯酸系黏著性聚合物（A），以 M_w 對數平均分子量（ M_n ）之比表示之分子量分布（ M_w/M_n ），從容易獲得良好接著性之觀點及抑制黏著劑組成物之高黏度化之觀點而言，理想為 10.0 以下，更理想為 9.0 以下。丙烯酸系黏著性聚合物（A）之 M_w/M_n 的下限無特別限定，可為 1.0 以上。又，本說明書中，聚合物之 M_w 及 M_n ，係使用凝膠滲透層析（GPC）所獲得之標準聚苯乙烯換算值。

【0066】 （反應性不飽和化合物）

本組成物，係實質上不含有在一分子內具有 2 個以上反應性不飽和鍵之化合物（反應性不飽和化合物）。反應性不飽和化合物，係藉由在一分子內具有 2 個以上藉由照射活性能量射線而進行反應之不飽和鍵（具體為碳-碳不飽和鍵），在照射活性能量射線時反應性不飽和化合物彼此進行反應，藉此在黏著劑層中形成交聯結構。作為反應性不飽和化合物，可列舉在分子內具有 2 個以上碳-碳不飽和鍵之化合物，作為其具體例，可列舉多官能(甲基)丙烯酸系化合物及多官能乙烯基化合物。進一步將反應性不飽和化合物配合於本組成物時，具備由此組成物所形成之黏著劑層之黏著片材，係在被施予熱負荷（例如 200°C 左右）時進行黏著劑層中之反應性不飽和化合物之反應而形成交聯結構，導致黏著劑層的非蓄意強度降低、或者反應性不飽和化合物本身揮發使得耐熱性降低。惟，本說明書中，「不含有反應性不飽和化合物」，並非係指反應性不飽和化合物在不損及本發明之效果的程度內微量含有於本組成物中之情形

都一併排除。具體而言，本組成物中之反應性不飽和化合物的含量，相對於本組成物的總量，理想為 0.2 質量%以下，更理想為 0.1 質量%以下，更加理想為 0.05 質量%以下。

【0067】 又，從本組成物不含有反應性不飽和化合物之觀點而言，係與所謂漿型活性能量射線硬化型黏著劑組成物相異。於此，漿型活性能量射線硬化型黏著劑組成物，係含有構成黏著劑層中之丙烯酸系黏著性聚合物的一部分之聚合物成分、及構成剩下部分之單體成分，並藉由對活性能量射線硬化型黏著劑組成物照射活性能量射線，生成黏著劑層之主要構成成分之丙烯酸系黏著性聚合物。如此之漿型活性能量射線硬化型黏著劑組成物中所含之單體成分之至少一種，係相當於本發明中之「反應性不飽和化合物」。

【0068】 （其他成分）

本組成物，在不妨礙本發明之效果之範圍內，可進一步含有與丙烯酸系黏著性聚合物（A）相異之成分（以下，亦稱為「其他成分」）。作為其他成分，可列舉：奪氫型光聚合起始劑、溶劑、交聯劑、賦黏劑、可塑劑等。

【0069】 · 奪氫型光聚合起始劑

為了更加提升黏著劑層中之交聯形成效率，除了丙烯酸系黏著性聚合物（A）之外，亦可將奪氫型光聚合起始劑配合於本組成物。作為奪氫型光聚合起始劑，可使用周知之奪氫型自由基聚合起始劑。作為奪氫型光聚合起始劑之具體例，可列舉與結構單元（U1）之說明中所例示之奪氫型光聚合起始劑之具體例及市售品相同者。

【0070】 本組成物中，奪氫型光聚合起始劑的含量，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）100 質量份，理想係 30 質量份以下。從抑制因照射活性能量

射線而形成過量交聯結構從而導致黏著劑層脆化之觀點而言，奪氫型光聚合起始劑的量，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）100 質量份，更理想為 20 質量份以下，更加理想為 15 質量份以下。作為奪氫型光聚合起始劑，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0071】 · 溶劑

本組成物，理想係進一步含有溶劑之溶劑型黏著劑組成物。本組成物中所含之溶劑，理想係可溶解丙烯酸系黏著性聚合物（A）之有機溶劑。作為有機溶劑之具體例，可列舉例如：非質子性極性溶劑、酚系溶劑、醇系溶劑、酯系溶劑、酮系溶劑、醚系溶劑、及烴系溶劑等。有機溶劑，可為此等之一種，亦可為兩種以上之混合溶劑。本組成物中所含之溶劑，理想係選自由乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基甲基酮及甲苯所成群中至少一種。

【0072】 · 交聯劑

丙烯酸系黏著性聚合物（A）具有交聯性官能基時，可藉由將可與交聯性官能基進行反應之交聯劑（硬化劑）配合於本組成物，從而容易調整使用本組成物所形成之黏著劑層之凝膠分率。作為交聯性官能基，可列舉：羥基、羧基等，理想為羥基。作為交聯劑，可使用不具有反應性不飽和鍵之化合物，具體而言，可列舉：具有 2 個以上縮水甘油基之縮水甘油系化合物、具有 2 個以上異氰酸酯基之異氰酸酯系化合物、具有 2 個以上氮丙啶基（aziridinyl）之氮丙啶系化合物、具有噁唑啉基之噁唑啉系化合物、金屬螯合化合物、丁基化三聚氰胺化合物等。此等之中，從可形成凝集力更高之黏著劑層之觀點而言，理想係異氰酸酯系化合物。

【0073】 作為交聯劑之具體例，作為縮水甘油系化合物，可列舉：乙二

醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、聚丙二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、四縮水甘油基二甲苯二胺、1,3-雙(N,N-二縮水甘油胺基甲基)環己烷、三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚等多官能縮水甘油化合物。

【0074】 作為異氰酸酯系化合物，可列舉：二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)、甲苯二異氰酸酯(TDI)、萘二異氰酸酯(NDI)、對苯二異氰酸酯(PPDI)、二甲苯二異氰酸酯(XDI)、四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMxDI)、及聯甲苯胺二異氰酸酯(TODI)等芳香族異氰酸酯系化合物；六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、及離胺酸二異氰酸酯(LDI)等脂肪族異氰酸酯系化合物；異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、環己基二異氰酸酯(CHDI)、氫化 XDI (H6XDI)、及氫化 MDI (H12MDI)等脂環族異氰酸酯系化合物；胺基甲酸酯改性物、二聚體、三聚體、碳二亞胺改性物、脲改性物、異氰脲酸酯改性物、噁唑烷酮改性物、及異氰酸酯基末端預聚物等改性異氰酸酯系化合物等。

【0075】 作為氮丙啶系化合物，可列舉：1,6-雙(1-氮丙啶基羰基胺基)己烷、1,1'-(亞甲基-二對伸苯基)雙-3,3-氮丙啶基脲、伸乙基雙-(2-氮丙啶基丙酸酯)、2,4,6-三氮丙啶基-1,3,5-三嗪、三羥甲基丙烷-參(2-氮丙啶基丙酸酯)等。

【0076】 本組成物中之交聯劑的含量，從均衡改善使用本組成物所形成之黏著劑層之黏著性能與追隨性之觀點而言，相對於丙烯酸系黏著性聚合物(A)的含量100質量份，理想為0~5質量份，更理想為0~3質量份，更加理想為0~2質量份，再更理想為0~1質量份，更進一步理想為0~0.8質量份。

【0077】 · 賦黏劑

本組成物，亦可進一步含有賦黏劑。作為賦黏劑，可列舉例如：松香酯、

脂松香、妥爾油松香、氫化松香酯、馬來化松香、及歧化松香酯等松香衍生物；以萜烯酚樹脂、 α -蒎烯、 β -蒎烯、或檸檬烯等為主體之萜烯系樹脂；苯并呋喃-茛系樹脂、氫化芳香族共聚物、酚系樹脂等。賦黏劑，可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。賦黏劑的含量，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）100 質量份，理想為 0~20 質量份，更理想為 0~10 質量份，更加理想為 0~5 質量份。

【0078】 · 可塑劑

本組成物中亦可配合可塑劑。作為可塑劑，可列舉：鄰苯二甲酸二正丁酯、鄰苯二甲酸二正辛酯、鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯、鄰苯二甲酸二正癸酯等鄰苯二甲酸酯類；己二酸雙(2-乙基己基)酯、己二酸二正辛酯等己二酸酯類；癸二酸酯類；壬二酸酯類；氯化石蠟等石蠟類；聚丙二醇等二醇類；環氧化大豆油、環氧化亞麻籽油等環氧改性植物油類；磷酸三辛酯、磷酸三苯酯等磷酸酯類；亞磷酸三苯酯等亞磷酸酯類；己二酸與 1,3-丁二醇之酯化物等酯寡聚物類；低分子量聚丁烯、低分子量聚異丁烯、低分子量聚異戊二烯等低分子量聚合物；加工油、環烷系油等油類等。

【0079】 可塑劑的含量，相對於丙烯酸系黏著性聚合物（A）100 質量份，理想為 0~20 質量份，更理想為 0~10 質量份，更加理想為 0~5 質量份。

【0080】 此外，作為配合於本組成物之添加劑，可列舉例如：分子內裂解型光聚合起始劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗老化劑、難燃劑、防黴劑、矽烷偶聯劑、填充劑、著色劑等。添加劑的含量，在不損及本發明之效果之範圍內，可視各種化合物適宜設定。

【0081】 本組成物為溶劑型之情形，黏著劑組成物中之固體成分濃度

(即，黏著劑組成物中之溶劑以外的成分的質量對黏著劑組成物的整體質量之比例) 雖無特別限定，理想為 1~70 質量%。若固體成分濃度為 1 質量%以上，可形成具有充分厚度之黏著劑層。此外，若固體成分濃度為 70 質量%以下，可確保良好塗布性，此外，容易形成均一厚度的黏著劑層。本組成物中之固體成分濃度，更理想為 5~50 質量%，更加理想為 10~45 質量%。

【0082】 本組成物的黏度，理想係 500~10,000mPa·s。若黏度為 10,000mPa·s 以下，可確保良好塗布性。此外，在塗布時無需稀釋至適於塗布之黏度而可直接使用，處理性良好。從如此觀點而言，本組成物的黏度，更理想為 8,000mPa·s 以下，更加理想為 6,000mPa·s 以下。此外，關於本組成物的黏度的下限，從抑制膜厚變得過薄之觀點而言，更理想為 1,000mPa·s 以上，更加理想為 1,500mPa·s 以上。又，黏著劑組成物的黏度，係使用 B 型黏度計在 25°C 下對固體成分濃度 25% 之黏著劑組成物進行測定之值。

【0083】 <<黏著片材>>

本發明之黏著片材(以下，亦稱為「本黏著片材」)，係具備由上述含有丙烯酸系黏著性聚合物(A)之活性能量射線硬化型黏著劑組成物所形成之黏著劑層。

【0084】 本黏著片材中之黏著劑層，係可藉由將上述本組成物塗布於隔離膜等，並視需要進行乾燥處理而形成。作為隔離膜，可使用由各種樹脂材料所成之樹脂膜。作為構成樹脂膜之樹脂材料，可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯等聚酯系樹脂、聚醚砜系樹脂、乙酸酯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚烯烴系樹脂等。

【0085】 使用溶劑型黏著劑組成物形成黏著劑層時，首先，藉由周知之

塗布方法將本組成物塗布於隔離膜，理想係藉由以加熱等乾燥處理除去溶劑之方式進行。形成黏著劑層時之加熱溫度及加熱時間只要可除去溶劑即可，可視本組成物中所含之溶劑之種類及固體成分濃度等適宜設定。黏著劑層之厚度，例如為 2~150 μm ，理想為 2~100 μm ，更理想為 2~75 μm 。此外，為了使黏著劑層成為期望厚度，亦可藉由積層複數個薄膜而形成黏著劑層。

【0086】 用以獲得本黏著片材之製造步驟中，亦可對將本組成物塗布於隔離膜等並視需要除去溶劑後之黏著劑層照射活性能量射線，藉此進行預交聯。惟，本黏著片材的製造步驟中之活性能量射線照射處理中，理想係適宜設定活性能量射線之照射量等，使基於黏著劑層中之丙烯酸系黏著性聚合物 (A) 之凝膠分率為 90%以下，理想為 80%以下，更理想為 70%以下。

【0087】 如此所獲得之本黏著片材之一態樣，例如如圖 1 所示，係藉由剝離強度相同或相異之兩種隔離膜夾持黏著劑層，即所謂無基材之態樣。圖 1 之黏著片材 10，係以第一隔離膜 11、黏著劑層 12、及第二隔離膜 13 的順序積層之積層體。理想係第一隔離膜 11 與第二隔離膜 13 離型性相異。例如，可使第一隔離膜 11 為重剝離性膜、第二隔離膜 13 為輕剝離性膜。

【0088】 此外，本黏著片材，亦可具有在黏著劑層之一面配置基材並於另一面配置隔離膜之構成。關於黏著片材的形狀亦無特別限制，可視使用態樣適宜設定。黏著片材，例如可為薄片狀、輥狀，亦可裁斷成長條狀。此外，亦可視接著處而具有任意形狀。本黏著片材之一態樣係黏著膠帶。

【0089】 <黏著劑層之物性>

・凝膠分率

在與被黏物貼合前（即，本黏著片材之使用前），本黏著片材之黏著劑

層，理想係基於丙烯酸系黏著性聚合物（A）之凝膠分率為 90%以下之範圍。與被黏物貼合前之黏著片材中，藉由使黏著劑層之凝膠分率為 90%以下，可充分確保黏著劑層之接著力。此外，在將黏著劑層貼合於被黏物後對黏著劑層照射活性能量射線時，可確保活性能量射線照射前後剝離強度之間的差，可使黏著劑層之易剝離性良好。

【0090】 從獲得確保照射活性能量射線前之接著性及與被黏物貼合再照射活性能量射線後之易剝離性並同時耐熱性優異之黏著片材之觀點而言，與被黏物貼合前之黏著片材中之黏著劑層之凝膠分率，更理想為 85%以下，更加理想為 80%以下，再更理想為 75%以下。

【0091】 與被黏物貼合前之黏著片材中之黏著劑層之凝膠分率的下限並無特別限定。從獲得確保照射活性能量射線前之接著性及與被黏物貼合再照射活性能量射線後之易剝離性並同時耐熱性優異之黏著片材之觀點而言，與被黏物貼合前之黏著片材中之黏著劑層之凝膠分率理想為 1%以上，更理想為 3%以上，更加理想為 4%以上。與被黏物貼合前之黏著片材中之黏著劑層之凝膠分率的理想範圍，可藉由將上述上限值與下限值適宜組合而決定。具體而言，更理想為 1~90%，更加理想為 2~85%，再更理想為 4~80%。又，詳細測定方法，係遵循後述實施例所記載之方法。

【0092】 · 重量減少率

關於本黏著片材之黏著劑層，理想係藉由熱重量測定在升溫速度 20°C/min 及升溫範圍 25~350°C的條件下所測定之 200°C下之重量減少率為 5 重量%以下。若重量減少率為 5 重量%以下，對本黏著片材施予熱負荷時不易有成分從黏著劑層揮發，可形成可抑制伴隨熱負荷之發泡或浮起之耐熱性高之黏著片

材。從提升黏著片材之耐熱性之觀點而言，上述條件下所測定之重量減少率，更理想為 4 重量%以下，更加理想為 3 重量%以下。本說明書中，藉由熱重量測定之黏著劑層之重量減少率之測定方法，係遵循後述實施例所記載之方法。

【0093】 · 剝離強度

本黏著片材，係藉由在貼合黏著劑層與被黏物後照射活性能量射線而進行丙烯酸系黏著性聚合物（A）之交聯或進一步交聯，使接著強度降低，藉此表現易剝離性。比較對貼合於被黏物之本黏著片材（理想係黏著劑層之凝膠分率為 90%以下之黏著片材）照射活性能量射線前之接著強度、與對貼合於被黏物之本黏著片材照射活性能量射線後之接著強度時，理想係活性能量射線照射前之接著强度高，藉此可抑制從被黏物剝離。另一方面，從藉由照射活性能量射線實現易剝離性之觀點而言，活性能量射線照射後之接著強度，理想係較活性能量射線照射前更低。

【0094】 具體而言，以對貼合於被黏物之本黏著片材（理想係黏著劑層之凝膠分率為 90%以下之黏著片材）照射活性能量射線前之剝離強度（將此作為「S1」）、與藉由對貼合於被黏物之本黏著片材照射活性能量射線使黏著劑層基於丙烯酸系黏著性聚合物（A）之凝膠分率超過 90%後之剝離強度（將此作為「S2」）的比率（ $S2/S1$ ）為指標時，比率（ $S2/S1$ ）理想係 0.7 以下。從可進一步提升活性能量射線照射前之接著性與活性能量射線照射後之易剝離性之觀點而言，比率（ $S2/S1$ ）更理想為 0.65 以下，更加理想為 0.6 以下，再更理想為 0.5 以下。又，剝離強度，係遵照 JIS Z-0237 所測定之值。詳細測定方法，係遵循後述實施例所記載之方法。

【0095】 <黏著片材之使用>

第29頁，共 42 頁(發明說明書)

T00049-P04

本黏著片材，係即使藉由高溫（例如 200°C以上）加熱亦不易產生發泡或從被黏物浮起，耐熱性優異。因此，本黏著片材係適於作為半導體製造步驟中所使用之黏著片材（即，半導體製造步驟用黏著片材）。此外，本黏著片材，係藉由在貼合於被黏物後照射活性能量射線而表現易剝離性。如此之本黏著片材，係用於半導體製造步驟中進行被黏物之暫時固定或被黏物表面之保護之目的，並且適用於需要以下用途時：在不需藉由黏著劑層之暫時固定及表面保護時藉由對黏著劑層照射活性能量射線而剝離黏著劑層。

【0096】 例如，藉由 FOWLP 技術或三維積層半導體（3D-IC）技術之半導體製造步驟中，有以下情形：在支撐基板（例如，玻璃基板）上貼附黏著膠帶，並在貼附於支撐基板上之黏著膠帶之黏著劑層上載置半導體晶片並將半導體晶片暫時固定於支撐基板上後，進一步進行各種積層步驟，藉此在支撐基板上形成積層體，隨後，剝離支撐基板與黏著劑層。本黏著片材可理想適用為如此之製造步驟中之黏著膠帶。

【0097】 作為剝離本黏著片材時對本黏著片材照射之活性能量射線，可列舉：紫外線、可見光、及電子束等。此等之中，理想係紫外線或電子束。活性能量射線之照射能量，可視活性能量射線之種類及黏著劑層之配合組成等適宜設定。

【0098】 例如，使用紫外線作為活性能量射線時，其波長例如係 250～400nm。作為紫外線照射裝置，可列舉：高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、紫外線無電極燈、紫外線發光二極體（UV-LED）等。波長 365nm 之紫外線之積算光量，理想為 500mJ/cm² 以上，更理想為 1,000mJ/cm² 以上，更加理想為 1,500mJ/cm² 以上。此外，關於積算光量的上限，從盡可能減少對黏著劑層中之

各成分造成影響之觀點及減少能量消耗之觀點而言，理想為 $100,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下，更理想為 $50,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。

【0099】 紫外線之照度及照射時間，可適宜設定使積算光量達到期望之量。例如波長 365nm 之紫外線之照度，理想為 $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上，更理想為 $2.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上，更加理想為 $3.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上。此外，關於照度的上限，理想為 $3,000\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下，更理想為 $2,000\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下，更加理想為 $1,000\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下。

【0100】 使用電子束作為活性能量射線時，作為電子束照射裝置雖無特別限定，可列舉例如：柯克勞夫-沃頓（Cockcroft-Walton）型、凡德格拉夫（Van de Graaff）型及共振變壓器型的裝置等。作為電子束之吸收劑量，理想為 $1\sim 200\text{kGy}$ ，更理想為 $10\sim 100\text{kGy}$ 。電子束之加速電壓，可視基材膜厚適宜設定在 $80\sim 300\text{kV}$ 之範圍。電子束照射環境之氧氣濃度，理想為 500ppm 以下，更理想為 300ppm 以下。

【0101】 半導體製造步驟中使用本黏著片材製造積層體時之一例示於圖 2。於此，對製造具備半導體晶片及密封層之半導體密封體作為積層體之情形進行說明。

【0102】 首先，從圖 1 所示之黏著片材 10 剝離第一隔離膜 11，並以黏著片材 10 之黏著劑層 12 之表面與玻璃基板 21 之表面相接之方式將黏著片材 10 貼合於玻璃基板 21 上。隨後，剝離第二隔離膜 13，使黏著劑層 12 之表面露出（參照圖 2（a））。接著，在黏著劑層 12 上載置半導體晶片 22，將半導體晶片 22 暫時固定於玻璃基板 21 上（參照圖 2（b））。進一步地，以覆蓋玻璃基板 21 之表面及半導體晶片 22 之方式形成密封層 23。藉此，可在玻璃基板 21 上獲得

藉由密封層 23 密封半導體晶片 22 之半導體密封體 24 (參照圖 2 (c))。形成密封層 23 之材料無特別限定，例如可使用環氧樹脂等。

【0103】 隨後，對玻璃基板 21 與半導體密封體 24 之積層體照射活性能量射線。藉此，黏著劑層 12 之接著強度降低，可在半導體密封體 24 與黏著劑層 12 之界面 25 從玻璃基板 21 剝離半導體密封體 24 (參照圖 2 (c)、(d))。

[實施例]

【0104】 以下，藉由實施例對本發明進行具體說明。惟，本發明並非受限於此等實施例。又，以下之「份」及「%」，只要無特別說明，則各自意指「質量份」及「質量%」。實施例及比較例中所使用之聚合物的分析方法如下。

【0105】 <分子量測定>

使用凝膠滲透層析裝置 (型號名「HLC-8320」，東曹公司製)，以下述條件獲得藉由聚苯乙烯換算之數平均分子量 (Mn) 及重量平均分子量 (Mw)。此外，從所獲得之值算出分子量分布 (Mw/Mn)。

○測定條件

管柱：東曹公司製 TSKgel SuperMultiporeHZ-M×4 根

管柱溫度：40°C

溶離液：四氫呋喃

檢測器：RI

流速：600 μ L/min

【0106】 <玻璃轉移溫度 (Tg) 之測定>

聚合物的玻璃轉移溫度 (Tg)，係從使用示差掃描熱量計所獲得之熱通量

曲線之基線與反曲點處之切線的交點來決定。熱通量曲線，係在以下條件下獲得：將約 10mg 樣品以 10°C/min 從室溫（25°C）升溫至 150°C，接著冷卻至 -100°C，保持 5 分鐘後，以 10°C/min 升溫至 150°C。

測定機器：SII 奈米科技公司製 DSC6220

測定環境：氮氣環境下

【0107】 < 聚合物之單體組成之計算 >

聚合物之單體組成，係由加入量與藉由氣相層析（GC）測定之單體消耗量算出。

【0108】 1. 丙烯酸系黏著性聚合物之合成

〔合成例 1〕用於實施例 1~3 及比較例 1~2 之聚合物 A-1

在內容積為 1 公升的四口燒瓶中加入：甲基丙烯酸 4-苯甲醯基苯酯（以下，亦稱為「BPMA」）（11 質量份）、丙烯酸甲酯（以下，亦稱為「MA」）（99 質量份）、EO 改性（ $n=2$ ）丙烯酸 2-乙基己酯（商品名「ARONIX M-120」，東亞合成公司製，以下亦稱為「M-120」）（99 質量份）、丙烯酸 4-羥丁酯（以下，亦稱為「4HBA」）（11 質量份）、及乙酸乙酯（320 質量份）。將此混合液藉由氮氣灌氣充分脫氣，將混合液的內溫上升至 75°C，再加入 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)（和光純藥公司製，以下，亦稱為「V-65」）（0.20 質量份），並開始聚合。5 小時後，追加乙酸乙酯使固體成分為 30 質量%，獲得聚合物 A-1 之乙酸乙酯溶液。所獲得之聚合物 A-1，係由 BPMA 5 質量%、MA 45 質量%、M-120 45 質量%、及 4HBA 5 質量%所成，Mw 59 萬，Mw/Mn 4.7，Tg = -30°C。

【0109】 〔合成例 2〕用於實施例 4 之聚合物 A-2

在內容積為 1 公升的四口燒瓶中加入：BPMA（22 質量份）、MA（121 質

量份)、M-120 (66 質量份)、4HBA (11 質量份)、及乙酸乙酯 (320 質量份)。
將此混合液藉由氮氣灌氣充分脫氣，將混合液的內溫上升至 75°C，再加入 V-65
(0.20 質量份)，並開始聚合。5 小時後，追加乙酸乙酯使固體成分為 30 質量
%，獲得聚合物 A-2 之乙酸乙酯溶液。所獲得之聚合物 A-2，係由 BPMA 10 質
量%、MA 55 質量%、M-120 30 質量%、及 4HBA 5 質量%所成，Mw 56 萬，
Mw/Mn 4.1，Tg = -14°C。

【0110】 [合成例 3] 用於實施例 5 之聚合物 A-3

在內容積為 1 公升的四口燒瓶中加入：BPMA (22 質量份)、丙烯酸正丁酯
(以下，亦稱為「BA」)(121 質量份)、M-120 (66 質量份)、4HBA (11 質量
份)、及乙酸乙酯 (320 質量份)。將此混合液藉由氮氣灌氣充分脫氣，將混合
液的內溫上升至 75°C，再加入 V-65 (0.20 質量份)，並開始聚合。5 小時後，
追加乙酸乙酯使固體成分為 30 質量%，獲得聚合物 A-3 之乙酸乙酯溶液。所獲
得之聚合物 A-3，係由 BPMA 5 質量%、BA 45 質量%、M-120 45 質量%、及
4HBA 5 質量%所成，Mw 55 萬，Mw/Mn 4.2，Tg = -54°C。

【0111】 [合成例 4] 用於比較例 3 之聚合物 A-4

在內容積為 3 公升的四口燒瓶中加入：丙烯酸正丁酯 (以下，亦稱為
「BA」)(90 質量份)、丙烯酸 2-甲氧基乙酯 (以下，亦稱為「C1」)(413 質量
份)、丙烯酸 2-羥乙酯 (以下，亦稱為「HEA」)(27 質量份)、及乙酸乙酯
(980 質量份)。將此混合液藉由氮氣灌氣充分脫氣，將混合液的內溫上升至
75°C，再加入 V-65 (0.25 質量份)，並開始聚合。5 小時後，追加乙酸乙酯使固
體成分為 30 質量%，獲得聚合物 A-4 之乙酸乙酯溶液。所獲得之聚合物 A-4，
係由 BA 17 質量%、C1 78 質量%、及 HEA 5 質量%所成，Mw 57 萬，Mw/Mn

3.6, $T_g = -35^\circ\text{C}$ 。

【0112】 2.黏著劑組成物之調製及黏著片材之製造

〔實施例 1〕

將作為交聯劑之異氰酸酯系硬化劑「TAKENATE D-110N」（三井化學公司製）以相對於聚合物 A-1（以固體成分換算計 100 質量份）為 0.2 質量份（固體分量）添加至合成例 1 中所獲得之聚合物 A-1 之乙酸乙酯溶液中，從而調製黏著劑組成物。

將此黏著劑組成物塗布於厚度 $38\mu\text{m}$ 之聚對苯二甲酸乙二酯（以下，亦稱為「PET」）製隔離膜上使乾燥後之厚度為 $40\mu\text{m}$ 。將黏著劑組成物在 100°C 下乾燥 4 分鐘，藉此除去乙酸乙酯。隨後，貼合與上述隔離膜剝離力相異之厚度 $38\mu\text{m}$ 之 PET 製隔離膜，在 40°C 下靜置 5 天進行老化（aging），藉此獲得形成交聯之附有雙面隔離膜之黏著片材樣品。此外，使用所獲得之黏著片材樣品，藉由以下所示之方法進行各種評價。

【0113】 <評價方法>

・凝膠分率測定

從黏著片材樣品（即，貼合於被黏物前之黏著片材）之黏著劑層採取黏著劑 0.2g，秤量黏著劑之初期質量。將該黏著劑浸漬於 50g 之乙酸乙酯，並在室溫下靜置 16 小時。隨後，以 200 網目金屬網進行過濾，將殘留於網目之殘留份在 80°C 下乾燥 3 小時並秤量。從初期質量及殘留份質量藉由下式算出基於丙烯酸系黏著性聚合物之凝膠分率。

凝膠分率（%） = （殘留份質量） / [（初期質量） × （丙烯酸系黏著性聚合物之固體成分） / （黏著劑組成物整體之固體成分）] × 100

【0114】 · 易剝離性評價

將黏著片材樣品轉印至聚醯亞胺膜（APICAL（註冊商標），25 μ m 厚，鐘化（KANEKA）公司製），從而獲得第一評價用黏著片材。使用玻璃板（FABRITECH FL11A，1mm 厚，AGC 公司製）作為被黏物，將第一評價用黏著片材貼合於玻璃板，形成玻璃板／黏著劑層／聚醯亞胺膜之積層體。以手壓墨輥手動貼合後，使用拉伸試驗機（Autograph AGS，島津製作所公司製），在 23°C 下遵照 JIS Z-0237「黏著膠帶及黏著片材試驗方法」，測定第一評價用黏著片材之 180 度剝離強度。剝離速度為 300mm/min。將此測定值作為 UV 照射前之剝離強度 S1。

此外，另外將黏著片材樣品轉印至聚醯亞胺膜（APICAL（註冊商標），25 μ m 厚，鐘化公司製），從而獲得第二評價用黏著片材。使用玻璃板（FABRITECH FL11A，1mm 厚，AGC 公司製）作為被黏物，將第二評價用黏著片材貼合於玻璃板，形成玻璃板／黏著劑層／聚醯亞胺膜之積層體。以手壓墨輥手動貼合後，藉由 UV 照射器（MINI GRANDAGE ECS-1511U，附有金屬鹵化物燈，EYE GRAPHICS 公司製），在室溫（25°C）下以 3,000mJ/cm² 之曝光量從玻璃板側照射波長 365nm 之紫外線。隨後，以上述相同方式測定第二評價用黏著片材之 180 度剝離強度，將其作為 UV 照射後之剝離強度 S2。又，關於 UV 照射後之第二評價用黏著片材，藉由上述方法進行凝膠分率測定之結果為超過 90%。

求得 UV 照射後之剝離強度 S2 對 UV 照射前之剝離強度 S1 之比率（S2/S1），並藉由以下基準評價易剝離性。

○：S2/S1 為 0.7 以下

×：S2/S1 超過 0.7

【0115】 · 耐熱性評價（加熱試驗）

使用 2 枚玻璃板（尺寸 30mm×50mm，0.15mm 厚）作為被黏物，從黏著片材樣品剝離隔離膜並以手壓墨輥手動貼合於玻璃板，形成玻璃板／黏著劑層／玻璃板之積層體。以手壓墨輥手動貼合後，將積層體在 200°C 之加熱板上加熱 10 分鐘。以目視觀察加熱後之積層體之外觀，藉由以下基準評價耐熱性。又，氣泡的大小越小、且氣泡數量越少，表示因加熱之黏著劑層發泡或剝離越少，耐熱性良好。

○：無 1mmφ 以上之氣泡

×：有 1mmφ 以上之氣泡

【0116】 · 耐熱性評價（熱重量測定）

從黏著片材樣品剝離隔離膜，以黏著劑層單獨之狀態秤取於鋁盤，並將鋁盤安裝於熱重量測定裝置（TG/DTA，STA2500Regulus 型，耐馳（NETZSCH）公司製）。在氮氣環境下，使用熱重量測定裝置以升溫速度 20°C/min 將測定樣品從 25°C 加熱至 350°C，測定 200°C 下之重量減少率。根據重量減少率之測定值，藉由以下基準評價黏著劑層之耐熱性。又，重量減少率之值越小，表示對黏著劑層施予熱負荷時的發泡越少，耐熱性良好。

○：重量減少率為 5 重量%以下

×：重量減少率超過 5 重量%

【0117】 [實施例 2]

除了使交聯劑「TAKENATE D-110N」的添加量相對於丙烯酸系黏著性聚合物 100 質量份為 0.4 質量份以外，藉由進行與實施例 1 相同之操作，從而製造

黏著劑組成物，並以與實施例 1 相同之方式進行各種評價。

【0118】 〔實施例 3〕

使用合成例 1 中所獲得之聚合物 A-1 之乙酸乙酯溶液作為黏著劑組成物，將此黏著劑組成物塗布於厚度 38 μm 之 PET 製隔離膜上使乾燥後之厚度為 40 μm 。將黏著劑組成物在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 4 分鐘，藉此除去乙酸乙酯。隨後，貼合與上述隔離膜剝離力相異之厚度 38 μm 的 PET 製隔離膜，藉由 UV 照射器（MINI GRANDAGE ECS-1511U，附有金屬鹵化物燈，EYE GRAPHICS 公司製）以 500 mJ/cm^2 照射波長 365 nm 之 UV，藉此使聚合物的一部分進行交聯（預交聯）。藉此，獲得附有雙面隔離膜之黏著膜樣品。此外，使用所獲得之黏著片材樣品，以與實施例 1 相同之方式進行各種評價。

【0119】 〔實施例 4〕

除了使用合成例 2 中所獲得之聚合物 A-2 取代聚合物 A-1，並使交聯劑「TAKENATE D-110N」的添加量相對於丙烯酸系黏著性聚合物 100 質量份為 0.4 質量份以外，藉由進行與實施例 1 相同之操作，從而製造黏著劑組成物，並進行與實施例 1 相同之各種評價。

【0120】 〔實施例 5〕

除了使用合成例 3 中所獲得之聚合物 A-3 取代聚合物 A-1，並使交聯劑「TAKENATE D-110N」的添加量相對於丙烯酸系黏著性聚合物 100 質量份為 0.4 質量份以外，藉由進行與實施例 1 相同之操作，從而製造黏著劑組成物，並進行與實施例 1 相同之各種評價。

【0121】 〔實施例 6〕

除了使交聯劑「TAKENATE D-110N」的添加量相對於丙烯酸系黏著性聚

合物 100 質量份為 0.04 質量份以外，藉由進行與實施例 1 相同之操作，從而製造黏著劑組成物，並以與實施例 1 相同之方式進行各種評價。

【0122】 〔比較例 1〕

除了使交聯劑「TAKENATE D-110N」的添加量相對於丙烯酸系黏著性聚合物 100 質量份為 4 質量份以外，藉由進行與實施例 1 相同之操作，從而製造黏著劑組成物，並進行與實施例 1 相同之各種評價。

【0123】 〔比較例 2〕

除了使交聯劑「TAKENATE D-110N」的添加量相對於丙烯酸系黏著性聚合物 100 質量份為 0.4 質量份，並添加相對於丙烯酸系黏著性聚合物 100 質量份為 30 質量份之商品名「ARONIX M-402」（東亞合成公司製）作為多官能丙烯酸酯、相對於丙烯酸系黏著性聚合物 100 質量份為 3 質量份之「OMNIRAD 184」作為光起始劑以外，藉由進行與實施例 1 相同之操作，從而製造黏著劑組成物，並進行與實施例 1 相同之各種評價。

【0124】 〔比較例 3〕

除了使用合成例 4 中所獲得之聚合物 A-4 取代聚合物 A-1，並使交聯劑「TAKENATE D-110N」的添加量相對於丙烯酸系黏著性聚合物 100 質量份為 0.4 質量份以外，藉由進行與實施例 1 相同之操作，從而製造黏著劑組成物，並進行與實施例 1 相同之各種評價。

【0125】 實施例 1~6 及比較例 1~3 之黏著劑組成物之組成及評價結果示於表 1。

【0126】 〔表 1〕



【0127】 表 1 中之略稱係表示以下名稱。

BPMA：甲基丙烯酸 4-苯甲醯基苯酯（沸點 418°C）

MA：丙烯酸甲酯（沸點 80°C）

M-120：EO 改性（ $n=2$ ）丙烯酸 2-乙基己酯，商品名「ARONIX M-120」，東亞合成公司製（沸點 340°C）

BA：丙烯酸正丁酯（沸點 145°C）

C1：丙烯酸 2-甲氧基乙酯（沸點 151°C）

4HBA：丙烯酸 4-羥丁酯（沸點 298°C）

HEA：丙烯酸 2-羥乙酯（沸點 196°C）

D-110N：異氰酸酯系硬化劑，商品名「TAKENATE D-110N」，三井化學公司製

M-402：多官能丙烯酸酯，商品名「ARONIX M-402」，東亞合成公司製

OMNIRAD：分子內裂解型光聚合起始劑，商品名「OMNIRAD 184」，艾堅蒙公司製

又，交聯劑、多官能丙烯酸酯及光聚合起始劑之配合量，係相對於丙烯酸系黏著性聚合物 100 質量份之配合量。單體的沸點，係藉由富士通股份有限公司之科學研究資訊管理解決方案（ACD/Labs）所算出之大氣壓下之預測值。各單體的沸點（預測值）亦一併示於表 1。

【0128】 如表 1 所示，使用含有聚合物 A-1～A-3 作為丙烯酸系黏著性聚合物、交聯劑的含量夠少、且不含有多官能丙烯酸酯之黏著劑組成物所製造之黏著片材，皆易剝離性及耐熱性良好（實施例 1～6）。

【0129】 相對於此，使用使交聯劑的含量相對於丙烯酸系黏著性聚合物

100 質量份為 4 質量份之黏著劑組成物所形成之黏著片材，易剝離性之評價為「×」（比較例 1）。此外，使用含有多官能丙烯酸酯之黏著劑組成物形成黏著劑層之黏著片材，耐熱性之評價為「×」（比較例 2）。進一步地，使用含有聚合物 A-4 作為丙烯酸系黏著性聚合物之黏著劑組成物所形成之黏著片材，易剝離性及耐熱性之評價皆為「×」（比較例 3）。

【0130】 本發明係不受限於上述實施型態，亦包含不脫離本發明之趣旨之範圍內之各種變形例或均等範圍內之變形。因此，應理解：根據上述教示，各種組合及型態，進一步地，包含其等之單一要素、其上位概念、或者其下位概念之其他組合及型態，亦涵蓋於本發明之範疇或思想範圍內。

【符號說明】

【0131】

10:黏著片材

11:第一隔離膜

12:黏著劑層

13:第二隔離膜

21:玻璃基板

22:半導體晶片

23:密封層

24:半導體密封體

25:界面

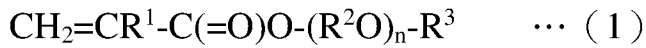
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其係不含有在一分子內具有2個以上反應性不飽和鍵之化合物，含有側鏈具有選自由醚基、羥基、脂肪族三級碳、二級胺基及三級胺基所成群中至少一種之丙烯酸系黏著性聚合物（A）；且該丙烯酸系黏著性聚合物（A），係含有具有奪氫型光聚合起始劑結構之結構單元（U1）；該丙烯酸系黏著性聚合物（A）中之該結構單元（U1）的含有比例，相對於該丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元係0.1質量%以上且50質量%以下；交聯劑的含量，相對於該丙烯酸系黏著性聚合物（A）的含量100質量份係0質量份以上且3質量份以下。

【請求項2】如請求項1所述之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其中，該丙烯酸系黏著性聚合物（A），係含有源自(甲基)丙烯酸系單體之結構單元（U2），且該(甲基)丙烯酸系單體係具有選自由醚基、羥基、脂肪族三級碳（惟，構成甲基丙烯醯基中之碳-碳雙鍵之碳原子除外）、二級胺基及三級胺基所成群中至少一種；

該丙烯酸系黏著性聚合物（A）中之該結構單元（U2）的含有比例，相對於該丙烯酸系黏著性聚合物（A）的所有結構單元係10質量%以上。

【請求項3】如請求項1所述之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其中，該丙烯酸系黏著性聚合物（A），係含有源自以下述式（1）表示之單體之結構單元；



(式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 表示碳數2~6之直鏈狀或支鏈狀伸烷基； R^3 表示氫原子或碳數1~20之一價烴基； n 表示2~100的整數)。

【請求項4】如請求項1~3中任一項所述之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其中，該丙烯酸系黏著性聚合物(A)的玻璃轉移溫度為-70°C以上且0°C以下。

【請求項5】如請求項1~3中任一項所述之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其中，該丙烯酸系黏著性聚合物(A)之重量平均分子量為100,000以上。

【請求項6】如請求項1~3中任一項所述之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其中，該丙烯酸系黏著性聚合物(A)，係含有相對於該丙烯酸系黏著性聚合物(A)的所有結構單元為50質量%以上之源自選自由大氣壓下的沸點為150°C以下之(甲基)丙烯酸系單體及大氣壓下的沸點為200°C以上之(甲基)丙烯酸系單體所成群中至少一種單體之結構單元。

【請求項7】如請求項1~3中任一項所述之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其係含有該交聯劑。

【請求項8】如請求項1~3中任一項所述之活性能量射線硬化型黏著劑組成物，其係用於半導體製造步驟。

【請求項9】一種黏著片材，其係具備由如請求項1~8中任一項所述之活性能量射線硬化型黏著劑組成物所形成之黏著劑層。

【請求項10】如請求項9所述之黏著片材，其中，與被黏物貼合前之該黏著劑層基於該丙烯酸系黏著性聚合物(A)之凝膠分率為90%以下。

【請求項11】如請求項9所述之黏著片材，其中，該黏著劑層，係藉由熱重量

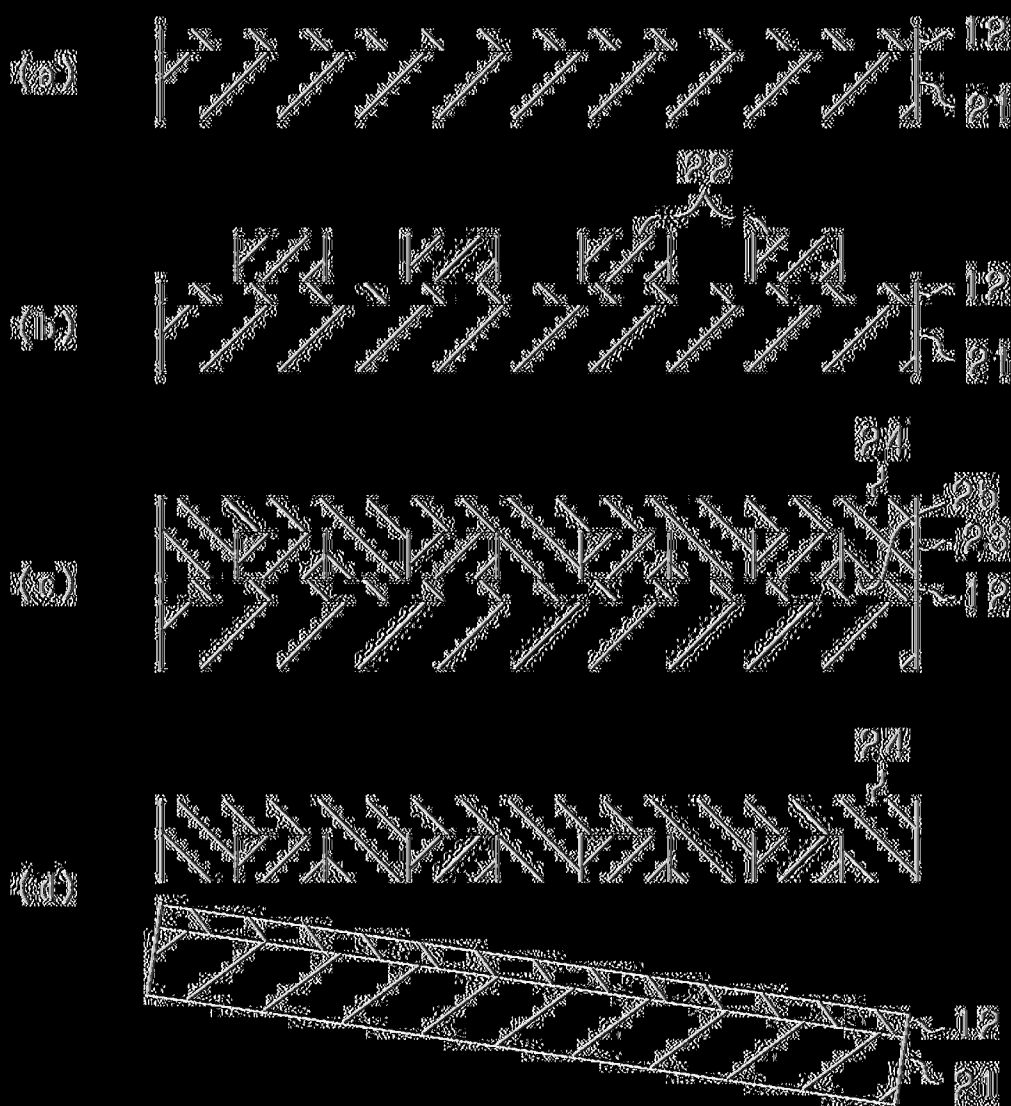
測定在升溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 及升溫範圍 $25\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的條件下所測定之 200°C 下之重量減少率為5重量%以下。

【請求項12】如請求項9所述之黏著片材，其中，對貼合於被黏物之該黏著片材照射活性能量射線前之剝離強度（S1）、與藉由對貼合於被黏物之該黏著片材照射活性能量射線使該黏著劑層基於該丙烯酸系黏著性聚合物（A）之凝膠分率超過90%後之剝離強度（S2）的比率（S2/S1）為0.7以下。

〔發明圖式〕



〔圖 1〕



〔圖 2〕