



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108611016 A

(43)申请公布日 2018.10.02

(21)申请号 201611177948.X *B32B 27/28*(2006.01)

(22)申请日 2016.12.19 *B32B 27/30*(2006.01)

(71)申请人 上海海优威新材料股份有限公司 *B32B 27/32*(2006.01)

地址 201209 上海市浦东新区曹路镇民风 *B32B 27/34*(2006.01)

路396号

(72)发明人 李民

(74)专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

31002

代理人 王洁 郑暄

(51)Int.Cl.

*C09J 7/30*(2018.01)

*C09J 7/29*(2018.01)

*C09J 4/02*(2006.01)

*C09J 4/06*(2006.01)

*B32B 27/08*(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

多层粘结性保护膜及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种多层粘结性保护膜,其中,粘结性保护膜包括基材层和紫外线固化型的粘合剂层,基材层依次包括聚乙烯层、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层以及聚酰胺层,聚乙烯层介于紫外线固化型的粘合剂层和乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层之间,聚乙烯层包括以下质量份的原料:聚乙烯20~100份、增塑剂10~30份、抗氧剂0.1~1份、紫外吸收剂0.5~1.5份,聚乙烯层、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层以及聚酰胺层在共挤流延成膜后经电子辐照设备辐照交联。本发明还提供了上述保护膜的制备方法。采用本发明的保护膜,降低了生产成本;基材具有更高的表面能,与压敏胶的粘接力更强,可使得粘合剂层经紫外固化后与硅片的粘接力相对较低,减少残胶量。

1. 一种多层粘结性保护膜,其特征在于,所述的粘结性保护膜包括基材层和紫外线固化型的粘合剂层,所述的基材层依次包括聚乙烯层、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层以及聚酰胺层,所述的聚乙烯层介于所述的紫外线固化型的粘合剂层和所述的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层之间,所述的聚乙烯层包括以下质量份的原料:聚乙烯20~100份、增塑剂10~30份、抗氧剂0.1~1份、紫外吸收剂0.5~1.5份,所述的聚乙烯层、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层以及聚酰胺层在共挤流延成膜后经电子辐照设备辐照交联。

2. 根据权利要求1所述的多层粘结性保护膜,其特征在于,所述的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯中的一种或几种,所述的抗氧剂为酚系抗氧化剂、亚磷酸酯系抗氧化剂、受阻胺系抗氧剂,所述的紫外吸收剂为对苯甲酮类、苯并三唑类、水杨酸酯类、取代丙烯腈类、三嗪类紫外吸收剂中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的多层粘结性保护膜,其特征在于,所述的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层中包含1~50质量份的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物树脂,所述的聚酰胺层包括20~100份的聚酰胺树脂、0.1~1份的抗氧剂。

4. 根据权利要求1所述的多层粘结性保护膜,其特征在于,所述的粘合剂层包括以下质量份的原料:丙烯酸树脂1~100份,乙酸乙酯1~100份,反应型稀释单体1~100份,固化剂0.01~50份,固化促进剂0.01~30份,光引发剂1~80份。

5. 根据权利要求1所述的多层粘结性保护膜,其特征在于,所述的粘合剂层的厚度为10~50 $\mu\text{m}$ ,所述的聚乙烯层的厚度为1~120 $\mu\text{m}$ ,所述的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层的厚度为1~10 $\mu\text{m}$ ,所述的聚酰胺层的厚度为1~120 $\mu\text{m}$ ,所述的基材层的厚度为80~120 $\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求4所述的多层粘结性保护膜,其特征在于,所述的丙烯酸树脂为均聚的丙烯酸酯或共聚的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基酯中的一种或多种,均聚的丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸辛酯或其甲基取代中的一种,共聚的烷基酯包括丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯和可共聚的单体。

7. 根据权利要求1所述的多层粘结性保护膜,其特征在于,所述的辐照剂量为1~300KGy。

8. 一种根据权利要求1至7中任一项所述的多层粘结性保护膜的制备方法,其特征在于,包括下列步骤:

步骤(1):将聚乙烯20~100份、增塑剂10~30份、抗氧剂0.1~1份、紫外吸收剂0.5~1.5份在高混机中混合均匀,进行挤出造粒,制得聚乙烯粒料;将20~100份的聚酰胺树脂、0.1~1份的抗氧剂在高混机中混合均匀,进行挤出造粒,制得聚酰胺粒料;

步骤(2):将造好的聚乙烯粒料、1~50质量份的EMA树脂、造好的聚酰胺粒料放入到多层共挤挤出机中,经流延、冷却、牵引、收卷,制得基材层;

步骤(3):将所述的基材层放入电子辐照设备中进行辐照交联;

步骤(4):将辐照后的基材层卷材放入涂布机上,在基材层的辐照交联面上涂布一层紫外光固化型粘合剂层,经热烘道,收卷,制得本发明的多层粘结性保护膜。

## 多层粘结性保护膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及保护膜的技术领域,特别涉及粘结性保护膜的技术领域,具体是指一种多层粘结性保护膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 以往,在半导体装置的制造过程中,半导体芯片在研磨、切割过程中使用粘结性保护膜。这种粘结性保护膜需要有较高的洁净度及极低离子杂质含量,且具有优良的厚度均匀性、时间稳定性、粘附性、伸展性,使切割加工中容易拾取芯片。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是为了克服上述现有技术中的缺点,提供一种挤出、流延、辐照在同一流水线成型、大大缩短工艺流程、基材通过辐照交联技术、形成三维网状结构、提高耐热性和耐老化性能、增强耐化学稳定性和耐溶剂性的多层粘结性保护膜及其制备方法。

[0004] 为了实现上述目的,本发明一方面提供了一种多层粘结性保护膜,所述的粘结性保护膜包括基材层和紫外线固化型的粘合剂层,所述的基材层依次包括聚乙烯层、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层以及聚酰胺层,所述的聚乙烯层介于所述的紫外线固化型的粘合剂层和所述的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层之间,所述的聚乙烯层包括以下质量份的原料:聚乙烯20~100份、增塑剂10~30份、抗氧化剂0.1~1份、紫外吸收剂0.5~1.5份,所述的聚乙烯层、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层以及聚酰胺层在共挤流延成膜后经电子辐照设备辐照交联。

[0005] 较佳地,所述的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯中的一种或几种,所述的抗氧化剂为酚系抗氧化剂、亚磷酸酯系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂,所述的紫外吸收剂为对苯甲酮类、苯并三唑类、水杨酸酯类、取代丙烯腈类、三嗪类紫外吸收剂中的至少一种。

[0006] 较佳地,所述的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层中包含1~50质量份的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物树脂,所述的聚酰胺层包括20~100份的聚酰胺树脂、0.1~1份的抗氧化剂。

[0007] 较佳地,所述的粘合剂层包括以下质量份的原料:丙烯酸树脂1~100份,乙酸乙酯1~100份,反应型稀释单体1~100份,固化剂0.01~50份,固化促进剂0.01~30份,光引发剂1~80份。

[0008] 较佳地,所述的粘合剂层的厚度为10~50 $\mu\text{m}$ ,所述的聚乙烯层的厚度为1~120 $\mu\text{m}$ ,所述的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层的厚度为1~10 $\mu\text{m}$ ,所述的聚酰胺层的厚度为1~120 $\mu\text{m}$ ,所述的基材层的厚度为80~120 $\mu\text{m}$ 。

[0009] 较佳地,所述的丙烯酸树脂为均聚的丙烯酸酯或共聚的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基酯中的一种或多种,均聚的丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸辛酯或其甲基取代中的一种,共聚的烷基酯包括丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯和可共聚的单体。

[0010] 较佳地,所述的辐照剂量为1~300KGy。

[0011] 本发明还提供了一种多层粘结性保护膜的制作方法,其中包括下列步骤:

[0012] 步骤(1):将聚乙烯20~100份、增塑剂10~30份、抗氧剂0.1~1份、紫外吸收剂0.5~1.5份在高混机中混合均匀,进行挤出造粒,制得聚乙烯粒料;将20~100份的聚酰胺树脂、0.1~1份的抗氧剂在高混机中混合均匀,进行挤出造粒,制得聚酰胺粒料;

[0013] 步骤(2):将造好的聚乙烯粒料、1~50质量份的EMA树脂、造好的聚酰胺粒料放入到多层共挤出机中,经流延、冷却、牵引、收卷,制得基材层;

[0014] 步骤(3):将所述的基材层放入电子辐照设备中进行辐照交联;

[0015] 步骤(4):将辐照后的基材层卷材放入涂布机上,在基材层的辐照交联面上涂布一层紫外光固化型粘合剂层,经热烘道,收卷,制得本发明的多层粘结性保护膜。

[0016] 采用本发明的多层粘结性保护膜及其制备方法,基材层为透明或白色的塑料薄膜,该薄膜能高效率地透过紫外线,在该塑料薄膜上涂布一层紫外线固化型丙烯酸压敏胶,具有良好的热稳定性和较高的粘接力,并且经紫外光照射后快速固化、粘接力大幅降低,生产工艺极其简单,成本低;挤出、流延、辐照在同一流水线成型,大大缩短了工艺流程,降低了生产成本,具有较高的工业生产价值;基材通过辐照交联技术,利用电子加速器发出的高能电子束流,电离和激发高分子链,使其被打断而产生自由基,因自由基不稳定,相互之间要重新组合,重新组合后的高分子链互相缠结,形成三维网状结构,提高了耐热性和耐老化性能,增强耐化学稳定性和耐溶剂性等各项性能,交联后的薄膜具有更强的机械性能和耐候阻水性,具有更高的表面能,与压敏胶的粘接力更强,可使得粘合剂层经紫外固化后与硅片的粘接力相对较低,减少残胶量。

## 附图说明

[0017] 图1为本发明的多层粘结性保护膜的结构示意图。

[0018] 附图标记

[0019] 1 聚酰胺层

[0020] 2 EMA层

[0021] 3 聚乙烯层

[0022] 4 粘合剂层

## 具体实施方式

[0023] 为了能够更清楚地理解本发明的技术内容,下面对本发明的具体实施方法作进一步说明。

[0024] 如图1所示,本发明提供的多层粘结性保护膜包括基材层和紫外线固化型的粘合剂层4,所述的基材层依次包括聚乙烯层3、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层2以及聚酰胺层1,所述的聚乙烯层介于所述的紫外线固化型的粘合剂层和所述的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层之间,所述的聚乙烯层包括以下质量份的原料:聚乙烯20~100份、增塑剂10~30份、抗氧剂0.1~1份、紫外吸收剂0.5~1.5份,所述的聚乙烯层3、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层2以及聚酰胺层1在共挤流延成膜后经电子辐照设备辐照交联,所述的辐照剂量为1~300KGy。

[0025] 其中所述的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯、

邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯中的一种或几种,所述的抗氧剂为酚系抗氧化剂、亚磷酸酯系抗氧化剂、受阻胺系抗氧剂,所述的紫外吸收剂为对苯甲酮类、苯并三唑类、水杨酸酯类、取代丙烯腈类、三嗪类紫外吸收剂中的至少一种。

[0026] 其中,所述的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层中包含1~50质量份的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物树脂,所述的聚酰胺层包括20~100份的聚酰胺树脂、0.1~1份的抗氧剂。

[0027] 其中所述的粘合剂层包括以下质量份的原料:丙烯酸树脂1~100份,乙酸乙酯1~100份,反应型稀释单体1~100份,固化剂0.01~50份,固化促进剂0.01~30份,光引发剂1~80份;所述的粘合剂层的厚度为10~50 $\mu\text{m}$ ,所述的聚乙烯层的厚度为1~120 $\mu\text{m}$ ,所述的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物层的厚度为1~10 $\mu\text{m}$ ,所述的聚酰胺层的厚度为1~120 $\mu\text{m}$ ,所述的基材层的厚度为80~120 $\mu\text{m}$ ;所述的丙烯酸树脂为均聚的丙烯酸酯或共聚的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基酯中的一种或多种,均聚的丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸辛酯或其甲基取代中的一种,共聚的烷基酯包括丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯和可共聚的单体。

[0028] 所述的紫外线固化型粘合剂是由包含丙烯酸单体为基础聚合物、交联剂为添加剂组成的丙烯酸胶粘剂组成的,优选为均聚的(甲基)丙烯酸酯或共聚的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基酯中的一种或多种,其中,均聚的(甲基)丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸辛酯中的一种;共聚的烷基酯包括(甲基)丙烯酸烷基酯和另一个可共聚的单体,且紫外线固化型粘合剂的厚度控制在10~50 $\mu\text{m}$ 。

#### [0029] 实施例1

[0030] 薄膜原料按重量份计,将高密度聚乙烯(HDPE)树脂重量50份、抗氧剂1010重量0.1份、抗氧剂168重量0.2份、紫外吸收剂774重量1份、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)重量30份、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)重量2份在高速混合机中混合均匀后,在150 $^{\circ}\text{C}$ 的挤出温度下造粒;将聚酰胺66(PA66)树脂重量50份、抗氧剂1010重量0.2份、抗氧剂168重量0.2份在高速混合机中混合均匀后,在250 $^{\circ}\text{C}$ 的挤出温度下造粒;再将HDPE粒料、EMA树脂、PA66粒料分别放入多层共挤挤出机中,250 $^{\circ}\text{C}$ 下经挤出机流延,牵伸后制得HDPE/PA66薄膜。

[0031] 将制好的HDPE/PA66薄膜放入电子束辐照交联设备中进行辐照,辐照剂量为60KGy。

[0032] 将辐照后的HDPE/PA66薄膜卷材放入刮刀式涂布机上,在外层辐照交联面上涂布一层紫外光固化丙烯酸压敏胶,涂层厚度27 $\mu\text{m}$ ,经热烘道,收卷。

#### [0033] 实施例2

[0034] 薄膜原料按重量份计,将低密度聚乙烯(LDPE)树脂重量60份、抗氧剂1010重量0.1份、抗氧剂168重量0.2份、紫外吸收剂774重量1份、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)重量30份、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)重量2份在高混机中混合均匀后,在145 $^{\circ}\text{C}$ 的挤出温度下造粒;将聚酰胺66(PA66)树脂重量50份、抗氧剂1010重量0.2份、抗氧剂168重量0.2份在高速混合机中混合均匀后,在250 $^{\circ}\text{C}$ 的挤出温度下造粒;再将LDPE粒料、EMA树脂、PA66粒料分别放入多层共挤挤出机中,250 $^{\circ}\text{C}$ 下经挤出机流延,牵伸后制得LDPE/PA66薄膜。

[0035] 将制好的LDPE/PA66薄膜放入电子束辐照交联设备中进行辐照,辐照剂量为

50KGy。

[0036] 将辐照后的LDPE/PA66薄膜卷材放入刮刀式涂布机上,在外层辐照交联面上涂布一层紫外光固化丙烯酸压敏胶,涂层厚度20 $\mu$ m,经热烘道,收卷。

[0037] 实施例3

[0038] 薄膜原料按重量份计,将线性低密度聚乙烯(LLDPE)树脂重量50份、抗氧剂1010重量0.1份、抗氧剂168重量0.2份、紫外吸收剂774重量1份、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)重量30份、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)重量2份在高混机中混合均匀后,在145 $^{\circ}$ C的挤出温度下造粒;将聚酰胺1010(PA1010)树脂重量50份、抗氧剂1010重量0.2份、抗氧剂168重量0.2份在高速混合机中混合均匀后,在250 $^{\circ}$ C的挤出温度下造粒;再将LLDPE粒料、EMA树脂、PA1010粒料分别放入多层共挤挤出机中,250 $^{\circ}$ C下经挤出机流延,牵伸后制得LLDPE/PA1010薄膜。

[0039] 将制好的LLDPE/PA1010薄膜放入电子束辐照交联设备中进行辐照,辐照剂量为50KGy。

[0040] 将辐照后的LLDPE/PA1010薄膜卷材放入刮刀式涂布机上,在外层辐照交联面上涂布一层紫外光固化丙烯酸压敏胶,涂层厚度20 $\mu$ m,经热烘道,收卷。

[0041] 采用本发明的多层粘结性保护膜及其制备方法,基材层为透明或白色的塑料薄膜,该薄膜能高效率地透过紫外线,在该塑料薄膜上涂布一层紫外线固化型丙烯酸压敏胶,具有良好的热稳定性和较高的粘接力,并且经紫外光照射后快速固化、粘接力大幅降低,生产工艺极其简单,成本低;挤出、流延、辐照在同一流水线成型,大大缩短了工艺流程,降低了生产成本,具有较高的工业生产价值;基材通过辐照交联技术,利用电子加速器发出的高能量电子束流,电离和激发高分子链,使其被打断而产生自由基,因自由基不稳定,相互之间要重新组合,重新组合后的高分子链互相缠结,形成三维网状结构,提高了耐热性和耐老化性能,增强耐化学稳定性和耐溶剂性等各项性能,交联后的薄膜具有更强的机械性能和耐候阻水性,具有更高的表面能,与压敏胶的粘接力更强,可使得粘合剂层经紫外固化后与硅片的粘接力相对较低,减少残胶量。

[0042] 在此说明书中,本发明已参照其特定的实施例作了描述。但是,很显然仍可以做出各种修改和变换而不背离本发明的精神和范围。因此,说明书和附图应被认为是说明性的而非限制性的。

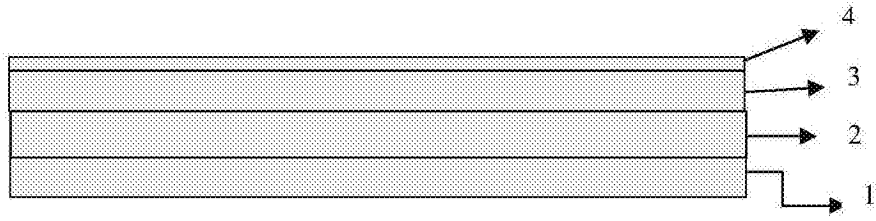


图1