



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116987468 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 03

(21) 申请号 202311252090.9 *C08F 220/20* (2006.01)

(22) 申请日 2023.09.26 *C08F 220/36* (2006.01)

(71) 申请人 北京序轮科技有限公司 *C08F 222/14* (2006.01)

地址 100007 北京市东城区青龙胡同甲1
号、3号2幢2层202-41室

(72) 发明人 朱翰涛 王博 李欣悦 李征

(74) 专利代理机构 北京中知星原知识产权代理
事务所(普通合伙) 11868

专利代理师 王维佳 艾变开

(51) Int. Cl.

C09J 133/08 (2006.01)

C09J 7/38 (2018.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种无迁移快速UV减粘高分子组合物及其
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种无迁移快速UV减粘高分子组合物及其制备方法,所述UV减粘高分子组合物包括以下原料:丙烯酸酯预聚树脂、阻聚剂、光引发活性氮丙啶类化合物、有机锡、半封端型固化剂;所述丙烯酸酯预聚树脂的制备单体中包括苯甲酮类不饱和光引发剂和不饱和环状叔胺单体;所述半封端型固化剂是腰果酚类化合物和异佛尔酮二异氰酸酯按照质量比3.0-3.3:2反应得到。本发明的快速UV减粘高分子组合物在缩短UV辐照情况下也获得了很好的UV减粘效果,大大加强了UV减粘组合物作为高精密半导体电子元器件生产效率;并且耐高温,高温处理后的UV减粘胶也不会留下残胶。

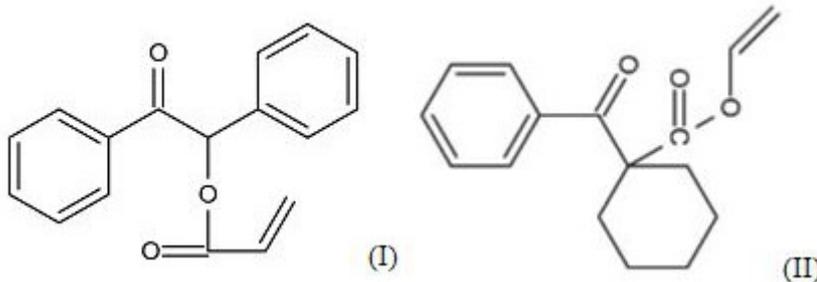
1. 一种无迁移快速UV减粘高分子组合物,其特征在于,包括以下原料:40-50质量份丙烯酸酯预聚树脂、0.1-0.5质量份阻聚剂、2-3质量份光引发活性氮丙啶类化合物、0.3-0.6质量份有机锡、3-5质量份半封端型固化剂,以及有机溶剂;有机溶剂加入量使体系固含量为30-40%;

所述丙烯酸酯预聚树脂是通过以下质量份单体共聚制备得到:2-4份苯甲酮类不饱和光引发剂、50-70份软单体、10-15份硬单体、6-10份不饱和羧酸单体、5-8份多官能度单体、10-15份含羟基丙烯酸酯单体、3-5份不饱和环状叔胺单体;所述半封端型固化剂是腰果酚类化合物和异佛尔酮二异氰酸酯按照质量比3.0-3.3:2反应得到。

2. 根据权利要求1所述的无迁移快速UV减粘高分子组合物,其特征在于,所述不饱和环状叔胺单体选自甲基丙烯酸2-吗啉基乙酯、4-丙烯酰吗啉中的至少一种。

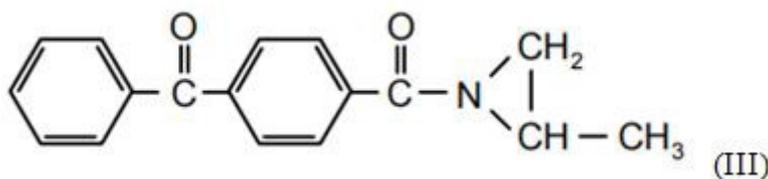
3. 根据权利要求1所述的无迁移快速UV减粘高分子组合物,其特征在于,所述半封端型固化剂通过包括以下步骤的制备方法制得:将30-33质量份腰果酚,200-300份有机溶剂、0.5-1份阻聚剂,1.5-3份有机锡混合均匀,控温0-10℃,滴加20质量份异佛尔酮二异氰酸酯,2-3h滴加完毕,保温反应2-3h,跟踪反应程度,异氰酸酯含量不变时,真空蒸馏除去丙酮,得到半封端型固化剂;所述有机溶剂选自丙酮、丁酮、环己酮中的至少一种。

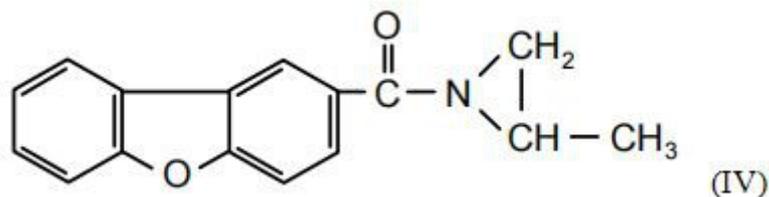
4. 根据权利要求1所述的无迁移快速UV减粘高分子组合物,其特征在于,丙烯酸酯预聚树脂制备中,所述苯甲酮类不饱和光引发剂选自下式(I)化合物、式(II)化合物中的至少一种:



5. 根据权利要求1所述的无迁移快速UV减粘高分子组合物,其特征在于,所述硬单体选自醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯中的至少一种;所述软单体选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯中的至少一种;所述不饱和羧酸单体选自(甲基)丙烯酸、富马酸中的至少一种;所述含羟基丙烯酸酯单体选自(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯中的至少一种;所述多官能度单体选自1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三缩丙二醇二丙烯酸酯中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的无迁移快速UV减粘高分子组合物,其特征在于,所述光引发活性氮丙啶类化合物选自下式(III)化合物、式(IV)化合物中的至少一种:





7. 根据权利要求1所述的无迁移快速UV减粘高分子组合物,其特征在于,所述阻聚剂为对苯二酚;所述有机锡选自二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二丁基二氯化锡中的至少一种。

8. 权利要求1-7任一项所述的无迁移快速UV减粘高分子组合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将丙烯酸酯预聚树脂、阻聚剂、有机锡混合均匀,升温至40-50℃,缓慢加入半封端型固化剂和光引发活性氮丙啶类化合物,在2-4h加入完毕,继续保温反应2-3h,冷却至室温,加入有机溶剂调节固含量,得到无迁移快速UV减粘高分子组合物。

9. 一种适用于芯片切割的UV减粘压敏胶带,其特征在于,包括依次贴合的聚酯离型膜、权利要求1-7任一项所述的无迁移快速UV减粘高分子组合物涂层和基膜。

10. 根据权利要求9所述的适用于芯片切割的UV减粘压敏胶带,其特征在于,所述聚酯离型膜为PET聚酯离型膜,厚度为30-45μm;所述无迁移快速UV减粘高分子组合物涂层的厚度为10-20μm;所述基膜为聚氯乙烯薄膜或聚烯烃薄膜,厚度为80-120μm。

一种无迁移快速UV减粘高分子组合物及其制备方法

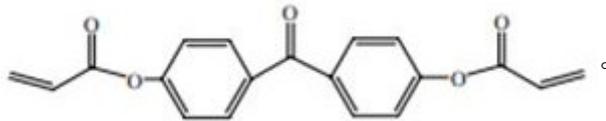
技术领域

[0001] 本发明属于芯片切割膜技术领域和高分子组合物技术领域,具体涉及一种无迁移快速UV减粘高分子组合物及其制备方法。

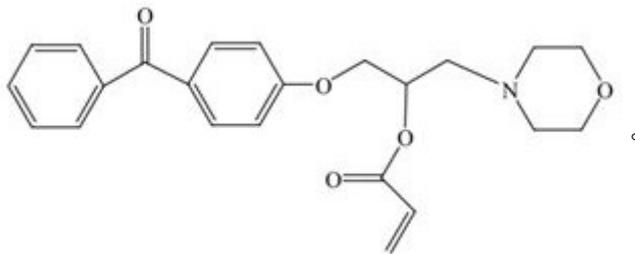
背景技术

[0002] 传统胶粘剂拆卸的时候,剥离强度大,因此容易损坏精密的电子元器件,特别是半导体技术发展至今,尺寸越来越小,精密程度越来越高。目前半导体精密芯片切割中都使用UV减粘胶来实现精密芯片制造过程。UV减粘胶是一种特殊的高分子组合物,其中树脂上残留有未反应的不饱和双键,在UV照射后,会固化使胶粘度下降,剥离强度迅速降低,可以完整剥离。目前UV减粘胶需要加入光引发剂达到UV照射引发聚合的目的,小分子的光引发剂,会在贮存和使用过程中缓慢迁移至胶层表面,特别是加热条件下会加快迁移速度,严重影响压敏胶带的剥离强度,而且容易出现残胶现象,使得在芯片切割膜技术领域应用受限。

[0003] 目前现有技术中通常的作用是采用大分子的光引发剂或者可聚合的光引发剂,使光引发剂成为UV减粘树脂的一部分,由于没有小分子光引发剂的存在,自然就不会有光引发剂迁移导致的弊端。比如XIAO P, et al. [J]. Prog Org Coat, 2009(64):510-514. 公开了一种两端为丙烯酸酯的二苯甲酮衍生物,其结构式如下:



[0004] 再比如Polym Adv Tech, 2008(19):1305-1310 公开了以下结构的含双键二苯甲酮衍生物,



[0005] 在UV固化领域这种含有可聚合基团的光引发剂收到了广泛关注和研究的兴趣。但是目前可聚合的光引发剂,在UV减粘胶目前还无法走向实际应用,因为其要么不能满足UV固化前的剥离强度,要么UV照射后剥离强度下降不够明显,有明显的残胶现象。

[0006] 此外,作为芯片切割膜技术领域用的UV减粘胶除了合适的UV照射前/照射后剥离强度,目前由于快速作业也是芯片切割膜技术领域的要求,即更快速的剥离过程要求更快速的UV照射。但是UV照射时间如果不够长,可能会导致残胶现象,目前UV减粘胶的辐照时间在5s以上。有现有技术加入助引发剂提高光引发效率,缩短UV光照时间,但是光引发助剂的引入仍存在迁移的风险。发明人在前的专利CN202311145816.9公开了一种无小分子光引发剂UV减粘高分子组合物。采用了特定配方使得光引发剂基团在树脂高分子链上,聚合后没

有残留的小分子光引发活性物质,减少了由于小分子光引发剂迁移对UV减粘胶带来的弊端。但是UV减粘速度还不能完全令人满意。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术中还缺乏一种能够满足工业化生产效率,无迁移或者低迁移的UV减粘高分子组合物,本发明提供了一种无迁移UV减粘高分子组合物及制备方法。本发明在之前的无小分子光引发剂UV减粘高分子组合物基础上,引入了可聚合的叔胺,在保持优异的UV减粘性能同时,显著加快了UV辐照时间,具有明显工业上的优势。本发明目的通过以下技术方案实现:

一种无迁移快速UV减粘高分子组合物,包括以下原料:40-50质量份丙烯酸酯预聚树脂、0.1-0.5质量份阻聚剂、2-3质量份光引发活性氮丙啶类化合物、0.3-0.6质量份有机锡、3-5质量份半封端型固化剂,以及有机溶剂;有机溶剂加入量使体系固含量为30-40%;

所述丙烯酸酯预聚树脂是通过以下质量份单体共聚制备得到:2-4份苯甲酮类不饱和光引发剂、50-70份软单体、10-15份硬单体、6-10份不饱和羧酸单体、5-8份多官能度单体、10-15份含羟基丙烯酸酯单体、3-5份不饱和环状叔胺单体;所述半封端型固化剂是腰果酚类化合物和异佛尔酮二异氰酸酯按照质量比3.0-3.3:2反应得到。

[0008] 所述的快速UV减粘是指UV照射2-5s后,UV减粘组合物的剥离力下降至10gf/25mm以下。

[0009] 进一步地,所述不饱和环状叔胺单体选自甲基丙烯酸2-吗啉基乙酯、4-丙烯酰吗啉中的至少一种。本发明在丙烯酸酯预聚树脂制备时,不仅引入了苯甲酮类不饱和光引发剂,而且引入了不饱和环状叔胺单体。不饱和环状叔胺可以作为夺氢型光引发剂的助剂,同时是以不饱和单体形式引入,因此也不存在组分中增加可迁移的小分子风险。引入不饱和环状叔胺聚合后丙烯酸酯预聚树脂作为UV减粘高分子组合物的主要成分,可以在缩短UV辐照时间内,还能保持优异的UV减粘性能。极大缩短了UV减粘高分子组合物作为芯片切割膜的UV辐照工序时间,提高制造效率。发明人发现,虽然理论上叔胺都能有促进光引发剂活性的作用,但是在聚合后,只有在丙烯酸酯预聚树脂高分子链引入不饱和环状叔胺单体的结构,才具有明显效果,而链状不饱和叔胺,比如2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺,作用并不明显。

[0010] 进一步地,半封端型固化剂制备中,异佛尔酮二异氰酸酯上两个异氰酸酯基团活性不同,控制腰果酚类化合物和异佛尔酮二异氰酸酯的摩尔比接近1:1,腰果酚可以略微过量,以保证半封端完全,避免小分子残留。异佛尔酮二异氰酸酯上一个异氰酸酯和腰果酚的酚羟基反应,产物上还残留一个异氰酸酯基团,可以继续参与反应。本发明采用半封端型固化剂,腰果酚作为封闭剂,解封温度在120-130℃,在后续的烘道烘干溶剂过程中会解封,释放出异氰酸酯基团,参与到反应中。

[0011] 进一步地,所述半封端型固化剂通过包括以下步骤的制备方法制得:将30-33质量份腰果酚,200-300份有机溶剂、0.5-1份阻聚剂,1.5-3份有机锡混合均匀,控温0-10℃,滴加20质量份异佛尔酮二异氰酸酯,2-3h滴加完毕,保温反应2-3h,跟踪反应程度,异氰酸酯含量不变时,真空蒸馏除去丙酮,得到半封端型固化剂。所述有机溶剂选自丙酮、丁酮、环己酮中的至少一种。

合,使得本发明的UV减粘高分子组合物作为芯片切割膜的压敏胶,具有优异的UV减粘性能和耐高温性能,由于没有小分子光引发剂的存在,彻底消除了光引发剂迁移产生的剥离强度下降,容易产生残胶的隐患,特别适合在半导体精细加工的压敏胶使用。

[0018] 所述阻聚剂没有特别的限定,本领域常规用于抑制碳碳不饱和双键聚合的阻聚剂即可,比如对苯二酚。所述有机锡没有特别限定,本领域常用有机锡催化剂即可,比如二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二丁基二氯化锡中的至少一种。

[0019] 本发明第二个目的是提供上述无迁移快速UV减粘高分子组合物的制备方法,包括以下步骤:将丙烯酸酯预聚树脂、阻聚剂、有机锡混合均匀,升温至40-50℃,缓慢加入半封端型固化剂和光引发活性氮丙啶类化合物,在2-4h加入完毕,继续保温反应2-3h,冷却至室温,加入有机溶剂调节固含量,得到无迁移快速UV减粘高分子组合物。

[0020] 本发明第三个目的是提供一种适用于芯片切割的UV减粘压敏胶带,包括依次贴合的聚酯离型膜、上述无迁移快速UV减粘高分子组合物涂层和基膜。

[0021] 进一步地,所述聚酯离型膜为PET聚酯离型膜,厚度为30-45μm;所述无迁移快速UV减粘高分子组合物涂层的厚度为10-20μm;所述基膜为聚氯乙烯薄膜或聚烯烃薄膜(聚乙烯膜、聚丙烯膜),厚度为80-120μm。

[0022] 本发明第四个目的是提供上述适用于芯片切割的UV减粘压敏胶带的制备方法,包括以下步骤:无迁移快速UV减粘高分子组合物的分散液均匀涂覆在聚酯离型膜上,经过温度梯度升温,进行预聚以及除去溶剂;之后将涂覆有UV减粘高分子组合物的聚酯离型膜与基膜复合,熟化,得到UV减粘光敏胶带。

[0023] 进一步地,均匀涂覆在聚酯离型膜上的涂覆的方式没有特别的限定,比如挂涂,辊涂,喷涂,旋涂。在本发明一个具体实施方式中,采用辊涂方式,线速度5-30m/min。进一步地,所述温度梯度是采用3-5个烘道烘焙处理2-5min,比如4个烘道,第I段温度75-85℃,第II段温度90-100℃,第III段温度105-130℃,第IV段温度90-100℃;所述复合是在0.3-0.8MPa下进行复合,熟化是在45-60℃烘房中熟化48-72h。

[0024] 本发明的优异效果在于通过在丙烯酸酯预聚树脂的聚合时加入了不饱和光引发剂,同时配合腰果酚和异佛尔酮二异氰酸酯制得的半封端型固化剂,以及光引发活性氮丙啶类化合物,三者配合作用,得到了一种不需要加入小分子光引发剂即可以完成UV减粘的高分子组合物。并且在丙烯酸酯预聚树脂制备时还加入了对光引发具有促进作用的不饱和和环状叔胺单体,加强UV辐照效果,在缩短UV辐照情况下也获得了很好的UV减粘效果,大大加强了UV减粘组合物作为高精度半导体电子元器件生产效率。并且耐高温,高温处理后的UV减粘胶也不会留下残胶。

具体实施方式

[0025] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明的技术方案进行详细的描述。以下的实施例便于更好地理解本发明,但并不限定本发明。下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0026] 本发明实施例中腰果酚为卡德莱腰果酚NX-2025。

[0027] 本发明实施例中所述“份”,如果没有特别说明,均为质量份;所述“%”,如果没有特别说明,均为质量百分比。

[0028] 制备例1

氮气气氛和避光条件下,将2份式(I)苯甲酮类不饱和光引发剂、30份丙烯酸异辛酯、15份丙烯酸丁酯、12份甲基丙烯酸甲酯、8份丙烯酸、12份含羟基丙烯酸酯单体、5质量份甲基丙烯酸2-吗啉基乙酯加入到80份乙酸乙酯中,升温至65℃,加入0.4质量份AIBN,保温反应1h后,加入0.6质量份AIBN和8份1,6-己二醇二丙烯酸酯,继续保温反应3h,完成聚合,加入乙酸乙酯调节体系固含量为40%,得到丙烯酸酯预聚树脂的分散液。

[0029] 制备例2

其他条件和操作与制备例1相同,区别在于2份式(I)的苯甲酮类不饱和光引发剂替换为4份式(II)所示的不饱和光引发剂,5质量份甲基丙烯酸2-吗啉基乙酯替换为3质量份4-丙烯酰吗啉。

[0030] 对比制备例1

其他条件和操作与制备例1相同,区别在于不加入式(I)的苯甲酮类不饱和光引发剂。

[0031] 对比制备例2

其他条件和操作与制备例1相同,区别在于不加入甲基丙烯酸2-吗啉基乙酯。

[0032] 制备例3

将33质量份腰果酚,1份阻聚剂对苯二酚,2份二月桂酸二丁基锡加入到300份丙酮中,混合均匀,控温5℃,滴加20质量份异佛尔酮二异氰酸酯,3h滴加完毕,保温反应3h,跟踪反应程度,异氰酸酯含量不变时,真空蒸馏除去丙酮,得到半封端型固化剂。

[0033] 对比制备例3

其他条件和操作与制备例3相同,区别在于异佛尔酮二异氰酸酯替换为等摩尔量的二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。

[0034] 实施例1

将100份制备例1制得丙烯酸酯预聚树脂分散液(固含量40wt%,含有40份丙烯酸酯预聚树脂)、0.3份对苯二酚、0.5份二月桂酸二丁基锡混合均匀,升温至40℃,3h内缓慢加入2份式(III)化合物,以及3份制备例3制得的半封端型固化剂,继续保温反应3h,冷却至室温,加入乙酸乙酯,使得体系固含量为30%,得到无迁移快速UV减粘高分子组合物的分散液。

[0035] 实施例2

将125份制备例2制得丙烯酸酯预聚树脂分散液(固含量40wt%,含有50份丙烯酸酯预聚树脂)、0.35份对苯二酚、0.4份二月桂酸二丁基锡混合均匀,升温至40℃,3h内缓慢加入2份式(IV)化合物,以及4份制备例3制得的半封端型固化剂,继续保温反应3h,冷却至室温,加入乙酸乙酯,使得体系固含量为30%,得到无迁移快速UV减粘高分子组合物的分散液。

[0036] 实施例3

将110份制备例1制得丙烯酸酯预聚树脂分散液(固含量40wt%,含有50份丙烯酸酯预聚树脂)、0.4份对苯二酚、0.5份二月桂酸二丁基锡混合均匀,升温至40℃,3h内缓慢加入3份式(IV)化合物,以及5份制备例3制得的半封端型固化剂,继续保温反应3h,冷却至室温加入乙酸乙酯,使得体系固含量为30%,得到无迁移快速UV减粘高分子组合物的分散液。

[0037] 对比例1

其他条件和操作与实施例1相同,区别在于100份制备例1制得丙烯酸酯预聚树脂

分散液替换为100份对比制备例1制得的丙烯酸酯预聚树脂分散液,并且加入0.8份光引发剂二苯甲酮。

[0038] 对比例2

其他条件和操作与实施例1相同,区别在于100份制备例1制得丙烯酸酯预聚树脂分散液替换为100份对比制备例2制得的丙烯酸酯预聚树脂分散液。

[0039] 对比例3

其他条件和操作与实施例1相同,区别在于制备例3制得的半封端型固化剂替换为等质量的对比制备例3制得的固化剂。

[0040] 应用例

在涂布机上,将实施例和对比例的高分子组合物分散液用辊涂方式,以5m/min的线速度涂覆在PET聚酯离型膜上,通过总长度10m,分为4个烘道:第I段温度为80°C、第II段温度为100°C、第III段温度为125°C、第IV段温度为100°C,进行进一步预聚合并除去高分子组合物中的溶剂;然后再将涂有高分子组合物的薄膜与厚度为110 μ m的PO膜(PE材质)在压棍的压力为0.3MPa,温度为室温下进行复合,最后放入50°C烘房再熟化72小时,即制得紫外光固化压敏胶带。其中聚酯离型膜基材厚度为36 μ m,UV减粘高分子组合物涂层厚度为20 μ m,PO基膜厚度为110 μ m,制得不同UV减粘高分子组合物涂层的压敏胶带。将压敏胶带裁剪成25mm宽的样条,使用(GB/T 2792-2014《胶粘带剥离强度的测试方法》,粘接对象为硅片)测试UV前后剥离力(UV处理设备为LED解胶机,365nm波长,UV辐射强度170mW/cm²,辐照时间2s)。同样的,将贴合胶带的硅片放置在150°C烘箱中处理4h后,测试150°C高温处理后,压敏胶经过UV照射前以及UV照射后的剥离力。残胶率是将样条和玻璃接触贴合后,将样条划分为形状相同的100块,经过150°C处理4h后,经过UV照射后剥离,通过显微镜观察,记录有残胶的格数,按照残胶率=有残胶的格数/100计算残胶率。本发明UV减粘高分子组合物的性能见表1。

[0041] 表1 压敏胶带性能测试

UV 减粘高分子组合物	UV 前剥离强度 (gf/25mm)	UV 后剥离强度 (gf/25mm)	150°C处理后 UV 前剥离强度 (gf/25mm)	150°C处理后 UV 后剥离强度 (gf/25mm)	热处理后 残胶率
实施例 1	1740	4.1	1380	7.5	无残胶
实施例 2	1780	4.5	1360	7.2	无残胶
实施例 3	1810	4.9	1430	7.3	无残胶
对比例 1	1720	4.7	1380	18.6	8%
对比例 2	1740	31.4	1370	68.1	17%
实施例 3	1760	8.4	1350	15.8	7%

[0042] 通过表1数据可知,本发明制备得到的UV减粘高分子组合物,将具有光引发功能的官能团以及具有促进UV光引发的不饱和环状叔胺通过共聚合方式引入丙烯酸预聚树脂中,同时UV减粘高分子组合物还加入了光引发活性氮丙啶类化合物,避免了小分子光引

发剂迁移析出导致UV减粘压敏胶性能下降,特别是热处理中小分子光引发剂会加剧迁移至表面,导致残胶现象。而且UV辐照时间大为缩短。