



(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 I732895 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 11 日

(21) 申請案號：106121622

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 28 日

(51) Int. Cl. : C09J133/06 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30) 優先權：2016/09/20 日本

2016-182892

(71) 申請人：日商琳得科股份有限公司 (日本) LINTEC CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：森下友堯 MORISHITA, TOMOTAKA (JP)；小升雄一郎 KOMASU, YUICHIRO (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201516120A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 55 頁

(54) 名稱

半導體加工用黏著薄片

(57) 摘要

本發明有關一種半導體加工用黏著薄片，其係具備基材、與於前述基材上所設置並且藉由黏著劑組成物所形成之黏著劑層之半導體加工用黏著薄片，其中前述黏著劑組成物含有具有反應性官能基(A1)之聚合物(A)、具有與反應性官能基(A1)相異之反應性官能基(B1)及能量線聚合性基(B2)之聚合物(B)、與反應性官能基(A1)反應之交聯劑(C)、以及與反應性官能基(B1)反應之交聯劑(D)。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

半導體加工用黏著薄片

【中文】

本發明有關一種半導體加工用黏著薄片，其係具備基材、與於前述基材上所設置並且藉由黏著劑組成物所形成之黏著劑層之半導體加工用黏著薄片，其中前述黏著劑組成物含有具有反應性官能基(A1)之聚合物(A)、具有與反應性官能基(A1)相異之反應性官能基(B1)及能量線聚合性基(B2)之聚合物(B)、與反應性官能基(A1)反應之交聯劑(C)、以及與反應性官能基(B1)反應之交聯劑(D)。

【英文】

【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】

半導體加工用黏著薄片

【技術領域】

[0001] 本發明係關於半導體加工用黏著薄片，尤其有關用以保護附凸塊之半導體晶圓表面所使用之半導體晶圓表面保護用黏著薄片。

【先前技術】

[0002] 資訊終端機器之薄型化、小型化、多功能化正急速進展中，對於搭載於該等上之半導體裝置亦同樣要求薄型化、高密度化，亦期望半導體晶圓之薄型化。以往，為了對應於該要求，而進行半導體晶圓之背面研削並薄型化。且，近幾年來，半導體晶圓有於晶圓表面形成高度為數十~數百 μm 左右之由焊料等所成之凸塊。此種附凸塊之半導體晶圓經背面研削時，為了保護具有凸塊部分，而於形成凸塊之晶圓表面貼附表面保護薄片。

[0003] 作為表面保護薄片，以往如專利文獻1所揭示，已知使用於基材上依序設置中間層及黏著劑層之黏著薄片。專利文獻1中，黏著劑層係使用丙烯酸系黏著劑、聚矽氧系黏著劑、橡膠系黏著劑等之慣用黏著劑。又，顯示亦可於黏著劑中調配交聯劑，而導入交聯構造。

再者，專利文獻1中，亦揭示於黏著劑中調配能量線

硬化型寡聚物，或於構成黏著劑之聚合物中導入碳-碳雙鍵，使黏著劑成為能量線硬化性。表面保護薄片藉由使用能量線硬化性黏著劑，而藉由能量線之照射使黏著劑層之黏著力降低，故使用後，容易自半導體晶圓剝離。

[0004] 又，以往，已知具有雙網絡構造之超高強度凝膠。超高強度凝膠係如非專利文獻1所示，使聚(2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸)聚合獲得凝膠(PAMPS凝膠)，將該PAMPS凝膠浸漬於丙烯醯胺單體溶液後，於PAMPS凝膠內部使丙烯醯胺聚合而獲得。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

專利文獻1：日本專利第4367769號公報

非專利文獻1：超高強度雙網絡凝膠之創藥及其高強度化機制，高分子論文集，Vol. 65, No. 12, (2008) pp.707-715

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0006] 近幾年來，伴隨半導體裝置之更高密度化、小型化，凸塊高度有變大之傾向。然而，對於凸塊高度變大之半導體晶圓，於表面保護薄片剝離時於凸塊容易發生黏著劑殘渣(糊劑殘留)。糊劑殘留雖有因使黏著劑成為能

量線硬化性而減低之傾向，但近幾年來，要求半導體晶圓之污染更減低，僅藉由作成能量線硬化性，無法使糊劑殘留減低至期望程度。

又，非專利文獻1中，並未嘗試將具有雙網絡構造之超高強度凝膠應用於黏著劑、或改變為能量線硬化性。

[0007] 本發明係鑑於以上情況而完成者，本發明之課題在於提供剝離時於半導體晶圓等之工件表面不易產生糊劑殘留之半導體加工用黏著薄片。

[用以解決課題之手段]

[0008] 本發明人等經積極檢討之結果，發現藉由於構成黏著劑層之黏著劑組成物中調配2種聚合物，藉由不同交聯系使個別聚合物交聯，將1種聚合物作成能量線硬化性，可解決上述課題，而完成以下之本發明。亦即，本發明提供以下(1)~(10)之半導體加工用黏著薄片。

(1) 一種半導體加工用黏著薄片，其係具備基材、與於前述基材之一邊的面上所設置並且藉由黏著劑組成物所形成之黏著劑層之半導體加工用黏著薄片，其特徵為

前述黏著劑組成物含有具有反應性官能基(A1)之聚合物(A)、具有與反應性官能基(A1)相異之反應性官能基(B1)及能量線聚合性基(B2)之聚合物(B)、與反應性官能基(A1)反應之交聯劑(C)、以及與反應性官能基(B1)反應之交聯劑(D)。

(2) 如上述(1)之半導體加工用黏著薄片，其中，聚合

物(A)的重量平均分子量高於聚合物(B)的重量平均分子量。

(3) 如上述(1)或(2)之半導體加工用黏著薄片，其中，聚合物(A)及聚合物(B)皆為丙烯酸聚合物。

(4) 如上述(3)之半導體加工用黏著薄片，其中，構成聚合物(A)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量高於構成聚合物(B)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量，其差為200,000以上。

(5) 如上述(4)之半導體加工用黏著薄片，其中，構成聚合物(A)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量為300,000~1,000,000，同時，構成聚合物(B)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量為5,000~100,000。

(6) 如上述(3)~(5)中任一項之半導體加工用黏著薄片，其中，構成聚合物(A)之丙烯酸聚合物為含有來自具有反應性官能基(A1)之官能基單體(a1)的構成單位、與來自(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)的構成單位之丙烯酸共聚物(A')。

(7) 如上述(3)~(6)中任一項之半導體加工用黏著薄片，其中，構成聚合物(B)之丙烯酸聚合物為，使具有能量線聚合性基(B2)之含能量線聚合性基化合物(S)與含有來自具有反應性官能基(B1)之官能基單體(b1)的構成單位、與來自(甲基)丙烯酸烷基酯(b2)的構成單位之丙烯酸共聚物(B')的反應性官能基(B1)之一部分反應所得之反應物。

(8) 如請求項1~7中任一項之半導體加工用黏著薄片，其中，反應性官能基(A1)為羧基，同時反應性官能基(B1)為羥基。

(9) 如上述(8)之半導體加工用黏著薄片，其中，交聯劑(C)為環氧系交聯劑，同時交聯劑(D)為異氰酸酯系交聯劑。

(10) 如上述(1)~(9)中任一項之半導體加工用黏著薄片，其中，於黏著劑組成物中，以質量基準計，交聯劑(D)的含量多於交聯劑(C)的含量，且相對於聚合物(B)100質量份而言，黏著劑組成物之交聯劑(D)的含量為2~20質量份。

[發明效果]

[0009] 本發明可提供剝離時於工件表面不易產生糊劑殘留之半導體加工用黏著薄片。

【圖式簡單說明】

[0010]

圖1係對於實施例1之能量線硬化後之黏著劑層進行循環拉伸試驗所作成之應力-應變曲線。

圖2係對於實施例1之能量線硬化前之黏著劑層進行循環拉伸試驗所作成之應力-應變曲線。

圖3係對於比較例1之能量線硬化後之黏著劑層進行循環拉伸試驗所作成之應力-應變曲線。

【實施方式】

[0011] 以下記載中，「重量平均分子量(Mw)」係以凝膠滲透層析(GPC)法測定之聚苯乙烯換算之值，具體而言係基於實施例記載之方法測定之值。

又，本說明書中之記載中，所謂例如「(甲基)丙烯酸酯」係以表示「丙烯酸酯」及「甲基丙烯酸酯」兩者之用語而使用，關於其他類似用語亦同樣。

[0012] 以下使用實施形態更詳細說明本發明。

本發明之半導體加工用黏著薄片(以下亦簡稱為"黏著薄片")具備基材、與於基材之另一面上所設置之黏著劑層。且黏著薄片於基材與黏著劑層之間亦可具有中間層。黏著薄片亦可如上由2層或3層構成，亦可進而設置其他層。例如，於黏著劑層上，亦可進而設置剝離材。

以下，針對構成黏著薄片之各構件詳細說明。

[0013]

<基材>

黏著薄片中使用之基材並未特別限定，但較好為樹脂薄膜。樹脂薄膜由於與紙或不織布等相比塵粉發生較少，故適於電子零件之加工構件，且容易取得故而較佳。基材可為由1片樹脂薄膜所成之單層薄膜，亦可為由複數之樹脂薄膜層合而成之多層薄膜。

作為基材使用之樹脂薄膜舉例為例如聚烯烴系薄膜、鹵化乙烯聚合物系薄膜、丙烯酸樹脂系薄膜、橡膠系薄膜、纖維素系薄膜、聚酯系薄膜、聚碳酸酯系薄膜、聚苯

乙烯系薄膜、聚苯硫醚系薄膜、環烯烴聚合物系薄膜等。

該等中，基於將晶圓研削至極薄時可安定地保持晶圓之觀點，以及基於厚度精度高的薄膜之觀點，較好為聚酯系薄膜，聚酯系薄膜中，基於取得容易、厚度精度高之觀點，更好為聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

又，基材厚度，並未特別限定，但較好為10~200 μm ，更好為25~150 μm ，又更好為25~100 μm 。

[0014] 又，基於提高基材對黏著劑層或中間層之接著性之觀點，亦可使用於樹脂薄膜表面進而設有易接著層之基材。進而本發明所用之基材中，於不損及本發明效果之範圍內，亦可含有填充劑、著色劑、抗靜電劑、抗氧化劑、有機滑劑、觸媒等。且，基材可為透明者，亦可依據期望著色，但較好為能使黏著劑層硬化之充分程度之能量線透過者。

[0015]

<黏著劑層>

黏著劑層係設於基材上，或設有中間層時，為設於該中間層上者。黏著劑層係由黏著劑組成物所形成。黏著劑組成物含有聚合物(A)及聚合物(B)與交聯劑(C)及交聯劑(D)。以下，針對各成分詳細說明。

[0016]

[聚合物(A)、(B)]

聚合物(A)具有反應性官能基(A1)。又，聚合物(B)具有與反應性官能基(A1)相異之官能基的反應性官能基(B1)

及能量線聚合性基(B2)。聚合物(A)之反應性官能基(A1)係不與交聯劑(D)交聯反應，而優先與交聯劑(C)交聯反應者。且，聚合物(B)之反應性官能基(B1)係不與交聯劑(C)交聯反應，而優先與交聯劑(D)交聯反應者。

[0017] 反應性官能基(A1)及反應性官能基(B1)並未特別限定，若分別選自羥基、羧基、胺基、環氧基等即可，該等中較好為羧基、羥基。

而且，更好反應性官能基(A1)及反應性官能基(B1)之任一者為羧基，另一者為羥基。藉此，聚合物(A)與交聯劑(C)反應，聚合物(B)與交聯劑(D)反應，而容易形成個別網眼構造。

此處，可為反應性官能基(A1)為羥基，反應性官能基(B1)為羧基，但更好反應性官能基(A1)為羧基，並且反應性官能基(B1)為羥基。聚合物(B)之反應性官能基(B1)為羥基時，容易與後述之含能量線聚合性基化合物(S)反應。

[0018] 聚合物(A)係不具有能量線聚合性基之化合物，因此，係即使照射能量線亦不硬化之非能量線硬化性化合物。另一方面，聚合物(B)由於具有能量線聚合性基(B2)，故係藉由照射能量線而硬化之能量線硬化性化合物。由黏著劑組成物形成之黏著劑層照射能量線時，聚合物(B)硬化而黏著力變低。

又，所謂能量線意指電磁波或帶電粒子束中具有能量量子者，作為其例，作為其例舉例為紫外線、電子束等。該等中，較好使用紫外線使黏著劑層硬化。

又，作為能量線聚合性基(B2)舉例為(甲基)丙烯酸基、乙烯基、烯丙基等之具有碳-碳雙鍵者，該等中較好為(甲基)丙烯酸基。

[0019] 藉由使聚合物(A)具有反應性官能基(A1)，聚合物(B)具有與反應性官能基(A1)相異之反應性官能基(B1)，而分別以交聯劑(C)使聚合物(A)交聯，以與交聯劑(C)不同之交聯劑(D)使聚合物(B)交聯。因此，黏著劑層中，形成由聚合物(A)及交聯劑(C)構成之3次元網眼構造(以下亦稱為"第1網眼")、及由聚合物(B)及交聯劑(D)構成之3次元網眼構造(以下亦稱為"第2網眼")。又，第2網眼由於聚合物(B)中含有能量線聚合性基(B2)，故推定藉由照射能量線成為更密之網眼，成為硬且脆之構造。另一方面，推定為第1網眼由聚合物(A)與交聯劑(C)構成，而與第2網眼相比，成為柔軟且較易拉伸之構造。

黏著劑層於照射能量線後，如上述於柔軟之第1網眼中組入硬直的第2網眼形成所謂之雙網絡。因此，能量線照射後之黏著劑層之斷裂強度、斷裂伸長度、斷裂能量等之斷裂特性易變良好，將黏著薄片自半導體晶圓等工件剝離時，工件上不易產生糊劑殘留。

[0020] 聚合物(A)及聚合物(B)分別為使黏著劑層展現黏著性之黏著劑成分(黏著性樹脂)，例如選自丙烯酸聚合物、胺基甲酸酯聚合物、橡膠系聚合物及聚烯烴。聚合物(A)及聚合物(B)較好為選自該等中之丙烯酸聚合物及胺基甲酸酯聚合物，更好為丙烯酸聚合物。

作為聚合物(A)及聚合物(B)，基於相溶性等之觀點，較好使用互為同種之聚合物。亦即，聚合物(A)為丙烯酸聚合物時，較好聚合物(B)亦為丙烯酸聚合物。又，聚合物(A)為胺基甲酸酯聚合物時，較好聚合物(B)亦為胺基甲酸酯聚合物。

[0021] 黏著劑層中，聚合物(A)之重量平均分子量高時，第1網眼易成為更柔軟而拉伸之構造，另一方面，聚合物(B)之重量平均分子量低時，第2網眼易成為更硬且脆之構造。再者，第2網眼易進入第1網眼中，易形成雙網絡。基於該等觀點，較好聚合物(A)的重量平均分子量高於聚合物(B)的重量平均分子量。

[0022] 又，黏著劑組成物中，聚合物(B)之含量，相對於聚合物(A) 100質量份，較好為10~100質量份，更好為20~80質量份，又更好為30~70質量份。

藉由使聚合物(B)之含量為上述下限值以上，可對黏著劑層賦予適當之能量線硬化性。又，藉由使含量為上述範圍內，黏著劑組成物之塗佈性、黏著劑層之成膜性等易變良好。再者，第1網眼與第2網眼均衡良好地形成，黏著劑層之斷裂特性易變良好。

又，黏著劑組成物中，較好聚合物(A)及聚合物(B)為主成分。所謂主成分係聚合物(A)及聚合物(B)之合計含量，以黏著劑組成物(固形分基準)總量基準計，為50質量%以上，更好為70~98質量%，又更好為80~95質量%。又，本發明中所謂固形分意指有機溶劑以外之全部成分，

亦包含在室溫(25℃)為液狀者。

[0023]

(丙烯酸聚合物)

以下，針對上述聚合物(A)及聚合物(B)各為丙烯酸聚合物之情況，更詳細說明。

構成聚合物(A)之丙烯酸系聚合物係含有來自(甲基)丙烯酸酯之構成單位之聚合物，較好為含有來自具有反應性官能基(A1)之官能基單體(a1) (以下有時簡稱"官能基單體(a1)")之構成單位的丙烯酸共聚物(A')，更好含有來自官能基單體(a1)之構成單位與來自(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)的構成單位之丙烯酸共聚物(A')。藉由使聚合物(A)含有來自(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)的構成單位，易使黏著劑層之黏著性為良好者。

[0024] 官能基單體(a1)舉例為具有上述反應性官能基(A1)之單體，較好為含羧基單體。作為含羧基單體舉例為丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、依康酸、檸康酸等之具有乙烯性不飽和鍵之羧酸等。該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。該等中，較好為丙烯酸、甲基丙烯酸，更好為丙烯酸。

[0025] 來自官能基單體(a1)(例如含羧基單體)之構成單位之含量，以丙烯酸共聚物(A')基準計，較好為0.5~15質量%，更好為1~8質量%，又更好為1.5~5質量%。含羧基單體等之官能基單體(a1)含量在上述範圍內時，易對黏著劑層賦予適當黏著力。又，藉由交聯劑(C)之交聯，可較

好地形成第1網眼。

[0026] 作為(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)舉例為烷基之碳數為1~20之(甲基)丙烯酸烷基酯。

作為烷基之碳數為1~20之(甲基)丙烯酸烷基酯舉例為例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸棕櫚酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。該等可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。

上述中，基於適當發揮黏著性之觀點，較好為烷基之碳數為1~8之(甲基)丙烯酸烷基酯，更好為烷基之碳數為4~8之(甲基)丙烯酸烷基酯(以下有時稱為"單體(α)")。作為單體(α)具體而言，較好為(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正丁酯，更好為(甲基)丙烯酸正丁酯。

[0027] 來自(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)之構成單位含量，以丙烯酸共聚物(A')基準計，較好為50~99.5質量%，更好為60~99質量%，又更好為70~98.5質量%。

又，作為(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)，更好使用如上述之烷基之碳數為4~8之(甲基)丙烯酸烷基酯，亦即單體(α)，但亦可係丙烯酸共聚物(A')含有之(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)全部為單體(α)，亦可一部分為單體(α)。

具體而言，單體(α)相對於(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)總

量，較好為70~100質量%，更好為80~100質量%，又更好為90~100質量%。

[0028] 聚合物(A)中使用之上述丙烯酸共聚物(A')可為官能基單體(a1)與(甲基)丙烯酸烷基酯(a2)之共聚物，亦可為(a1)成分、(a2)成分與該等(a1)成分及(a2)成分以外之其他單體(a3)之共聚物。

作為其他單體(a3)意指(a1)成分及(a2)成分以外之可共聚之單體，具體而言，舉例為環烷基之碳數為3~20之(甲基)丙烯酸環烷基酯，(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯等之具有環狀骨架之(甲基)丙烯酸酯；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之乙烯酯化合物；乙烯、丙烯、異丁烯等之烯烴；氯乙烯、偏氯乙烯等之鹵化烯烴；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等之苯乙烯系單體；丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等之二烯系單體；丙烯腈、甲基丙烯腈等之腈系單體等。

其他單體(a3)於丙烯酸系共聚物(A')中可單獨使用，亦可併用2種以上。

[0029] 構成聚合物(B)之丙烯酸聚合物係含有來自(甲基)丙烯酸酯之構成單位之聚合物，較好為使具有能量線聚合性基(B2)之含能量線聚合性基化合物(S)與含有來自具有反應性官能基(B1)之官能基單體(b1)(以下有時簡稱為"官能基單體(b1)")的構成單位之丙烯酸共聚物(B')反應所得之反應物。含能量線聚合性基化合物(S)係與丙烯酸共聚物(B')之反應性官能基(B1)一部分反應者。又，丙烯

酸共聚合物(B')更好進而含有來自(甲基)丙烯酸烷基酯(b2)的構成單位。

亦即，構成聚合物(B)之丙烯酸聚合物較好係具有能量線聚合性基(B2)之含能量線聚合性基化合物(S)與含有來自具有反應性官能基(B1)之官能基單體(b1)的構成單位、與來自(甲基)丙烯酸烷基酯(b2)的構成單位之丙烯酸共聚合物(B')的反應性官能基(B1)之一部分反應所得之反應物。

[0030] 官能基單體(b1)為具有上述反應性官能基(B1)之單體，較好舉例為含羥基單體。

作為含羥基單體舉例為例如(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(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3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯等之(甲基)丙烯酸羥基烷基酯等。其中，基於與交聯劑(D)及含能量線聚合性基化合物(S)之反應性及與其他單體之共聚合性之觀點，較好為(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯，更好為(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯。

[0031] 用以形成聚合物(B)之丙烯酸共聚合物(B')中，來自官能基單體(b1) (例如含羥基單體)之構成單位含量，以丙烯酸共聚合物(B')基準計，較好為10~45質量%，更好為15~40質量%，又更好為20~35質量%。含羥基單體等之官能基單體(b1)之含量為上述範圍內時，易對黏著劑層賦予適當黏著力。且藉由交聯劑(D)之交聯，可較好地形成由

第2網眼所成之三次元網眼構造。再者，藉由使含能量線聚合性基化合物(S)與反應性官能基(B1)反應，可對聚合物(B)導入適當量之能量線聚合性基(B2)。

[0032] (甲基)丙烯酸烷基酯(b2)之具體例舉例為作為上述(a2)成分可選擇者相同者，該等可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。又，與(a2)成分同樣，較好為碳數為1~8之(甲基)丙烯酸烷基酯，進而更好使用單體(α)。作為單體(α)之較佳化合物亦同樣較好為(甲基)丙烯酸正丁酯。

(甲基)丙烯酸烷基酯(b2)之含量，以丙烯酸共聚物(B')基準計，較好為50~90質量%，更好為60~85質量%，又更好為65~80質量%。

又，(甲基)丙烯酸烷基酯(b2)亦與(a2)成分同樣，較好使用單體(α)，但亦可係丙烯酸共聚物(B')含有之(甲基)丙烯酸烷基酯(b2)全部為單體(α)，亦可一部分為單體(α)。又，其含量細節與上述聚合物(A)中說明者相同。

[0033] 丙烯酸共聚物(B')可為官能基單體(b1)與(甲基)丙烯酸烷基酯(b2)之共聚物，但亦可為(b1)成分、(b2)成分與該等(b1)成分及(b2)成分以外之其他單體(b3)之共聚物。作為其他單體(b3)意指上述(b1)成分及(b2)成分以外之可共聚合之單體，具體而言，可自作為單體(a3)列舉者適當選擇使用。

[0034]

(含能量線聚合性基化合物(S))

含能量線聚合性基化合物(S)具有能量線聚合性基(B2)、可與反應性官能基(B1)反應之官能基(B3)(以下有時簡稱為"官能基(B3)")。官能基(B3)只要為可與反應性官能基(B1)反應之官能基即可，但舉例為異氰酸酯基、環氧基、羧基等。

且，如上述，反應性官能基(B1)若為羥基，則含能量線聚合性基化合物(S)中含有之官能基(B3)較好為異氰酸酯基。又，反應性官能基(B1)若為羧基，則官能基(B3)較好為環氧基。再者，反應性官能基(B1)若為環氧基，則官能基(B3)較好為羧基。

該等中，基於反應性等之觀點，更好反應性官能基(B1)為羥基，官能基(B3)為異氰酸酯基。

[0035] 能量線聚合性基(B2)之較佳樣態係如上述。因此，作為含能量線聚合性基化合物(S)較好為具有異氰酸酯基與(甲基)丙烯酸酯基之化合物。

作為含能量線聚合性基化合物(S)之具體例舉例為(甲基)丙烯酸2-異氰酸酯基乙酯、(甲基)丙烯酸異氰酸酯基丙酯、異氰酸1,1-(雙丙烯酸酯氧基甲基)乙基酯等之具有異氰酸酯基與(甲基)丙烯酸酯基之化合物；(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等之具有環氧基與(甲基)丙烯酸酯基之化合物，該等中較好為(甲基)丙烯酸2-異氰酸酯基乙酯。

[0036] 此處，丙烯酸共聚物(B')所具有之反應性官能基(B1)其一部分與含能量線聚合性基化合物(S)反應。因此，聚合物(B)中，殘留未與含能量線聚合性基化合物(S)

反應之反應性官能基(B1)，藉此，聚合物(B)成為具有反應性官能基(B1)與能量線聚合性基(B2)兩者。

含能量線聚合性基化合物(S)之加成率，相對於丙烯酸共聚物(B')之反應性官能基(B1)總量(100當量)，較好為75~97當量，更好為80~95當量，又更好為85~93當量。

來自官能基單體(b1)之構成單位含量為上述較佳範圍(10~45質量%，更好15~40質量%，又更好20~35質量%)，且加成率在該等範圍內，則聚合物(B)中殘存一定量之反應性官能基(B1)。因此，聚合物(B)藉由交聯劑(D)適當交聯，易將黏著劑層之黏著力調整為適當值。再者，亦可於聚合物(B)中導入適當量之能量線聚合性基(B2)。

[0037] 丙烯酸共聚物(A')及丙烯酸共聚物(B')可為無規共聚物，亦可為嵌段共聚物。

又，丙烯酸共聚物(A')及丙烯酸共聚物(B')可藉由使構成各共聚物之單體之混合物藉通常之自由基聚合法聚合而製造。聚合可依據期望使用聚合起始劑，可藉由溶液聚合法等進行。作為聚合起始劑舉例為習知之偶氮系化合物、有機過氧化物等。

[0038] 聚合物(A)及聚合物(B)均為丙烯酸聚合物時，較好構成聚合物(A)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量高於構成聚合物(B)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量，且其差為200,000以上。如此，增大兩聚合物之分子量差時，易於展現第1網眼與第2網眼之特性差，亦易形成雙網絡。因此，斷裂特性變良好，易減低糊劑殘留。基於該等

觀點，上述重量平均分子量差更好為300,000以上，又更好為400,000以上。

另一方面，重量平均分子量差之上限值並未特別限定，其差較好為850,000以下，更好為750,000以下，又更好為700,000以下。

[0039] 黏著劑組成物中，構成聚合物(A)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量為300,000~1,000,000，且構成聚合物(B)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量為5,000~100,000。

其中，構成聚合物(A)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量更好為350,000~850,000，又更好為400,000~750,000。

另一方面，構成聚合物(B)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量更好為15,000~90,000，又更好為30,000~80,000。

[0040] 藉由使聚合物(A)之重量平均分子量為上述下限值以上，第1網眼構造更柔軟且易拉伸。且易使黏著劑層之成膜性良好，進而亦易使黏著劑層之凝集力提高不易產生糊劑殘留。另一方面，使聚合物(A)之重量平均分子量為上述上限值以下，易使黏著劑組成物之塗佈性等良好。

又，藉由使聚合物(B)之重量平均分子量為上述上限值以下，上述第2網眼易成為更硬且脆之構造，易形成較佳之雙網絡。且藉由為上述下限值以上，易使黏著劑層之

凝集力適當，不易產生糊劑殘留。

[0041]

(胺基甲酸酯聚合物)

其次，針對聚合物(A)及聚合物(B)分別為胺基甲酸酯聚合物之情況加以說明。聚合物(A)及聚合物(B)中使用之胺基甲酸酯聚合物係含有胺基甲酸酯鍵及脲鍵之至少一者的聚合物。

構成聚合物(A)之胺基甲酸酯聚合物為具有上述反應性官能基(A1)者，且舉例為例如含羧基聚胺基甲酸酯等。

又，構成聚合物(B)之胺基甲酸酯聚合物舉例為例如使上述之含能量線聚合性基化合物(S)與含羥基聚胺基甲酸酯之羥基一部分反應而成者。含羥基聚胺基甲酸酯較好係於末端具有羥基者。於末端具有羥基之聚胺基甲酸酯舉例為使多元醇與聚異氰酸酯化合物反應而得之聚胺基甲酸酯多元醇。多元醇及聚異氰酸酯化合物可使用以往於胺基甲酸酯系黏著劑中使用之各種化合物。

[0042] 聚合物(A)及聚合物(B)均為胺基甲酸酯聚合物時，較好聚合物(A)之重量平均分子量高於聚合物(B)之重量平均分子量，且其差為25,000以上，更好為50,000以上。且重量平均分子量差的上限值並未特別限定，但其差較好為230,000以下，更好為120,000以下。

又，構成聚合物(A)之胺基甲酸酯聚合物之重量平均分子量較好為30,000~250,000，更好為40,000~150,000。

又，構成聚合物(B)之胺基甲酸酯聚合物之重量平均

分子量較好為2,000~25,000，更好為3,000~20,000。

[0043]

[交聯劑(C)、(D)]

交聯劑(C)係與反應性官能基(A1)反應之交聯劑，使用於使聚合物(A)交聯。且，交聯劑(D)係與反應性官能基(B1)反應之交聯劑，使用於使聚合物(B)交聯。

藉由交聯劑(C)及交聯劑(D)之交聯通常藉由加熱黏著劑組成物而進行。亦即，黏著劑組成物如後述，藉由塗佈為薄膜之狀態予以加熱，成為由交聯劑(C)及交聯劑(D)交聯之黏著劑層。

交聯劑(C)及交聯劑(D)分別為例如選自異氰酸酯系交聯劑、環氧系交聯劑、胺系交聯劑、三聚氰胺系交聯劑、氮丙啶系交聯劑、聯胺系交聯劑、醛系交聯劑、噁唑啉系交聯劑、金屬醇酸系交聯劑、金屬螯合劑系交聯劑、金屬鹽系交聯劑及銨鹽系交聯劑。交聯劑(C)及交聯劑(D)分別可自該等中單獨使用1種，亦可併用2種以上。

[0044] 交聯劑(C)係對應於聚合物(A)所具有之反應性官能基(A1)之種類適當選擇，交聯劑(D)係對應於聚合物(B)所具有之反應性官能基(B1)之種類適當選擇。亦即，作為交聯劑(C)只要選擇不與反應性官能基(B1)反應，而與反應性官能基(A1)反應者即可。又，作為交聯劑(D)只要選擇不與反應性官能基(A1)反應，而與反應性官能基(B1)反應者即可。因此，交聯劑(C)及交聯劑(D)係使用互相不同種類者。

例如，如上述，反應性官能基(A1)為羧基時，作為交聯劑(C)，較好選自環氧系交聯劑及金屬螯合物系交聯劑，更好為環氧系交聯劑。又，反應性官能基(A2)為羥基時，作為交聯劑(D)較好為異氰酸酯系交聯劑。

[0045] 作為環氧系交聯劑舉例為例如1,3-雙(N,N'-二縮水甘油基胺基甲基)環己烷、N,N,N',N'-四縮水甘油基-間-二甲苯二胺、乙二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷二縮水甘油醚、二縮水甘油基苯胺、二縮水甘油胺等。該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。又，作為環氧系交聯劑，該等中，較好為1,3-雙(N,N'-二縮水甘油基胺基甲基)環己烷。

[0046] 作為金屬螯合物系交聯劑舉例為例如於鋁、鐵、銅、鋅、錫、鈦、鎳、銻、鎂、釩、鉻、鋇等之多價金屬上配位乙醯基丙酮、乙醯乙酸乙酯、三(2,4-戊二酸酯)等之化合物等。該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

[0047] 又，作為異氰酸酯系交聯劑，舉例為聚異氰酸酯化合物。作為聚異氰酸酯化合物之具體例舉例為甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯等之芳香族聚異氰酸酯；六亞甲基二異氰酸酯等之脂肪族聚異氰酸酯；異佛酮二異氰酸酯、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯等之脂環族聚異氰酸酯等。且，亦舉例為該等之縮脲體、異氰脲酸酯體，進而為與乙二醇、丙二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷、蓖麻油等之低分子含活性氫化合物之

反應物的加成體等。

該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。又，上述中，較佳為甲苯二異氰酸酯等之芳香族聚異氰酸酯之多元醇(例如三羥甲基丙烷等)加成體。

[0048] 交聯劑(C)藉由抑制含量而易使第1網眼成為柔軟且拉伸之構造，易減低糊劑殘留。因此，交聯劑(C)含量較少較佳。具體而言，黏著劑組成物之交聯劑(C)含量亦根據聚合物(A)種類、分子量等而定，但相對於聚合物(A) 100質量份，較好0.05~5質量份，較好0.1~3質量份，更好為0.1~0.3質量份。

[0049] 另一方面，藉由於黏著劑組成物中含有較多交聯劑(D)，第2網眼易成為硬且脆之構造。因此，交聯劑(D)之含量較多較佳，黏著劑組成物之交聯劑(D)含量，以質量基準計，較好多於交聯劑(C)之含量。

黏著劑組成物中的交聯劑(D)之含量，亦根據聚合物(B)種類、分子量等而定，但具體而言相對於聚合物(B) 100質量份，較好2~20質量份，較好4~16質量份，更好為5~12質量份。

[0050]

[光聚合起始劑(E)]

黏著劑組成物較好含有光聚合起始劑(E)。藉由黏著劑層含有光聚合起始劑(E)，易於進行黏著劑層之利用紫外線等之能量線硬化。

作為光聚合起始劑(E)，舉例為例如苯乙酮、2,2-二乙

氧基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、米氏酮、苯偶因、苯偶因甲醚、苯偶因乙醚、苯偶因異丙醚、苯偶因異丁醚、苄基二苯硫化物、四甲基秋蘭姆單硫化物、苄基二甲基縮醛、聯苯醯、聯乙醯、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、2-乙基蒽醌、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙酮-1、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)丁酮-1、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、二乙基噻噸酮、異丙基噻噸酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基-氧化磷等之低分子量聚合起始劑；寡聚{2-羥基-2-甲基-1-[4-(1甲基乙炔基)苯基]丙酮}等之寡聚合化之聚合起始劑等。該等可單獨使用，亦可併用2種以上。

[0051] 光聚合起始劑(E)之含量，相對於聚合物(A)及聚合物(B)之合計量100質量份，較好為0.1~20質量份，更好0.5~15質量份，進而較好為2~12質量份。

[0052] 又，黏著劑層在不損及本發明效果之範圍內，亦可含有黏著賦予劑、染料、顏料、劣化防止劑、抗靜電劑、難燃劑、矽烷偶合劑、鏈轉移劑、可塑劑、填充劑、上述聚合物(A)及聚合物(B)以外之樹脂成分等作為上述以外之成分。

黏著劑層之厚度可對應於晶圓表面之凸塊高度等、黏著薄片所貼附之表面狀態而適當調整，但較好為2~150 μm ，更好為5~100 μm ，又更好為8~50 μm 。

[0053]

[黏著劑層之斷裂特性]

黏著劑層係如上述藉由照射能量線而硬化者，較好能量線硬化後之斷裂特性如以下。

亦即，較好能量線硬化後之黏著劑層係斷裂應力為1.5MPa以上，斷裂伸長度為80%以上，斷裂能量為1.0MJ/m³以上。斷裂應力、斷裂伸長度、斷裂能量為如此較高值時，黏著劑層之斷裂強度變良好，不易產生糊劑殘留。且，基於更防止糊劑殘留之觀點，更好上述斷裂應力為1.8MPa以上，斷裂伸長度為100%以上，斷裂能量為1.4MJ/m³以上，又更好斷裂應力為2.0MPa以上，斷裂伸長度為180%以上，斷裂能量為1.8MJ/m³以上。

又，該等上限並未特別限定，但實用上較好斷裂應力為10MPa以下，斷裂伸長度為400%以下，斷裂能量為5.0MJ/m³以下，更好斷裂應力為6MPa以下，斷裂伸長度為300%以下，斷裂能量為3.5MJ/m³以下。

又，斷裂應力、斷裂伸長度及斷裂能量意指依據JIS K7127：1999進行拉伸試驗並測定之值，具體而言，係以後述實施例中記載之方法測定所得之值。

[0054]

(遲滯性)

能量線硬化後之黏著劑層具有上述雙網絡時，施加一定應變時，第2網眼被破壞，另一方面，第1網眼未被破壞而殘存。因此，能量線硬化後之黏著劑層於施加一定應變後再度施加應變時，起因於第2網眼遭破壞，使得應力-應

變特性成為與初期者不同。此等性質稱為遲滯性，但遲滯性之有無及大小可藉由以下所示之循環拉伸試驗確認。

亦即，每增加伸長次數伸長度(%)變高，且直至樣品斷裂之前，重複樣品之拉伸(應變)與解除而進行循環拉伸試驗，如圖1所示，對每次伸長時作成應力-應變曲線。因此，藉由於例如複數之應力-應變曲線中，檢測出相同伸長度之曲線間之應力差最大值(DSmax)，可確認遲滯性之有無及大小。

[0055] 圖1係顯示對於後述實施例1使用之黏著劑層之能量線硬化後之樣品，進行循環拉伸試驗時之應力-應變曲線。圖1係各伸長時之最大伸長度為50%(第1次)後每次逐次增大50%，重複伸長及解除時，於第5次伸長時於233%樣品斷裂之例。此處，圖1係顯示各伸長時之應力-應變曲線，自該複數應力-應變曲線，如圖1所示求出應力差之最大值(DSmax)。又，圖1之例中，由自第4次及第5次連續2次製作之曲線算出應力差之最大值(DSmax)，但亦可由如第3次及第5次等般不連續之2次製作之曲線算出。又，所謂伸長度係將樣品拉伸時增加量之長度除以原長度並以%表示者。

[0056] 若適當形成雙網絡，遲滯性越高則複數之應力-應變曲線越相互分離，上述應力差之最大值(DSmax)變大。基於適當形成雙網絡之觀點，應力差之最大值(DSmax)，相對於循環拉伸試驗中斷裂時之應力(BS)，較好為20%以上，更好為25%以上，又更好為35%以上。基

於製造容易性等之觀點，應力差之最大值(DS_{max})較好為90%以下，更好為60%以下。

[0057]

[黏著薄片之剝離力]

黏著劑層由於係能量線硬化性，故能量線照射前，為比較軟質，藉此黏著劑層易於追隨工件表面上形成之凹凸。且，黏著薄片藉由照射能量線而硬化使黏著力降低，而易於自工件剝離。

黏著薄片之能量線照射後之黏著力較好為1,700mN/25mm以下。黏著薄片貼合於表面具有凸塊等突起之工件時，通常成為突起藉由黏著薄片之黏著劑層或黏著劑層及中間層嵌埋之狀態。因此，之後剝離黏著薄片時易發生糊劑殘留，但藉由黏著力設為1,700mN/25mm以下，易於防止此等糊劑殘留發生。且，黏著薄片亦容易自工件剝離。黏著薄片之能量線照射後之黏著力較好為50~1,500mN/25mm，更好為100~1,300mN/25mm。

[0058] 又，黏著薄片之能量線照射前之黏著力雖大於例如1,700 mN/25mm，但較好為1,800~20,000 mN/25mm，更好為1,800~9,000 mN/25mm。能量線照射前之黏著力為此等範圍內時，對工件表面之接著性變良好，黏著薄片對於工件之保護性能提高。

又，黏著薄片之黏著力，係將黏著薄片之黏著劑層面貼附於矽鏡面晶圓，於23℃之環境下，以剝離角度180°、剝離速度300mm/min剝離時測定者，具體而言，係以後述

實施例中記載之方法測定者。

[0059] 黏著力可藉由適當變更聚合物(A)及聚合物(B)之種類、該等聚合物之調配量、交聯劑(C)及交聯劑(D)之種類、該等交聯劑之調配量等而調整。例如，將聚合物(A)及聚合物(B)如上述設為丙烯酸聚合物，易獲得具有上述黏著力之黏著薄片。且，藉由增多交聯劑(C)及交聯劑(D)之調配量，易降低黏著力。

又，能量線照射後之黏著力亦可藉由能量線聚合性基(B2)之量、聚合物(B)之調配量而調整。能量線照射後之黏著力有例如黏著劑組成物中含有之能量線聚合性基(B2)之量增多則變低，減少則變高之傾向。

[0060]

<中間層>

本發明之黏著薄片亦可於基材之一邊的面上設有中間層。黏著薄片藉由具有中間層，而即使於工件上設有凸塊等之工件表面凹凸之高低差大時，凸部亦可嵌埋於黏著劑層及中間層中。因此，黏著薄片之與貼附於工件之面相反側之面容易保持為平坦。

中間層厚度可對應於黏著薄片所貼附之被黏著面之狀態而適當調整，但基於比較高的高凸塊亦可吸收之觀點，較好為10~600 μm ，更好為25~550 μm ，又更好為35~500 μm 。

中間層係由中間層用樹脂組成物形成者。又，中間層用樹脂組成物較好含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)。

[0061]

(胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X))

胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)係至少具有(甲基)丙烯酸醯基及胺基甲酸酯鍵之化合物，係具有藉由照射能量線而聚合之性質者。胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)中之(甲基)丙烯酸醯基數可為單官能、2官能或3官能以上，但較好中間層用樹脂組成物較好含有單官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。單官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯由於並未參與聚合構造中之3次元網眼構造之形成，故中間層不易形成3次元網眼構造，易追隨工件表面之凹凸。

作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)可使例如具有(甲基)丙烯酸醯基之化合物(x3)與使多元醇化合物(x1)與聚異氰酸酯化合物(x2)反應而得之末端異氰酸酯胺基甲酸酯預聚物反應而得。

胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)可使用1種或組合2種以上使用。

[0062] 用以形成胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)之多元醇化合物(x1)若為具有2個以上羥基之化合物則未特別限定。作為具體之多元醇化合物(x1)舉例為例如烷二醇、聚醚型多元醇、聚酯型多元醇、聚碳酸酯型多元醇等。該等中較好為聚醚型多元醇。

又，作為多元醇化合物(x1)可為2官能之多元醇、3官能之多元醇、4官能以上之多元醇之任一種，但基於取得容易性、廣泛使用性、反應性等之觀點，較好為2官能之

多元醇，更好為聚醚型多元醇。作為聚醚型多元醇，作為較佳具體例舉例為聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇。

[0063] 聚酯型多元醇係藉由使多元醇成分與多元酸成分聚縮合而得。作為多元醇成分，舉例為乙二醇、二乙二醇、丁二醇等之各種烷二醇(較好為碳數2~10左右之烷二醇)、各種二醇類等。

作為聚酯型多元醇之製造所用之多元酸成分可使用一般作為聚酯之多元酸成分而已知之化合物。具體而言，舉例為己二酸、癸二酸等之碳數4~20左右之脂肪族二元酸、對苯二甲酸等之芳香族二元酸、苯偏三酸等之芳香族多元酸、該等所對應之酸酐、其衍生物及二聚酸、氫化二聚酸等。

作為聚碳酸酯多元醇並未特別限定，舉例為例如二醇類與碳酸伸烷酯之反應物等。

[0064] 作為聚異氰酸酯化合物(x2)舉例為例如脂肪族聚異氰酸酯、脂環族聚異氰酸酯、芳香族聚異氰酸酯類等，更具體而言，可使用例如作為交聯劑(C)及交聯劑(D)所例示之各種聚異氰酸酯化合物。

又，作為具有(甲基)丙烯酸醯基之化合物(x3)舉例為具有羥基之(甲基)丙烯酸酯。作為具有羥基之(甲基)丙烯酸酯並未特別限定，較好為例如(甲基)丙烯酸羥基烷酯。作為(甲基)丙烯酸羥基烷酯可使用與上述含羥基單體所例示者相同者。

[0065] 中間層用樹脂組成物用之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)之重量平均分子量較好為1,000~100,000，更好為3,000~80,000，又更好為5,000~65,000。該重量平均分子量若為1,000以上，則胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)與後述之聚合性單體(Z)之聚合物可對中間層賦予適度硬度。

[0066] 中間層用樹脂組成物中之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)之調配量，以中間層用樹脂組成物(固形分基準)總量基準計，較好為10~70質量%，更好為20~70質量%，又更好為25~60質量%，再更好為30~50質量%。胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)之調配量若為此範圍，則中間層易追隨工件表面之凹凸。

[0067] 中間層用樹脂組成物除了上述胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)以外，較好進而含有例如選自含硫醇基化合物(Y)及聚合性單體(Z)所成之群中之1種以上，更好含有該等兩者。

[0068]

(含硫醇基化合物(Y))

作為含硫醇基化合物(Y)，若為分子中具有至少一個硫醇基之化合物，則未特別限定，但較好為多官能之含硫醇基化合物，更好為4官能之含硫醇基化合物。

作為具體之含硫醇基化合物(Y)舉例為例如壬基硫醇、1-十二烷基硫醇、1,2-乙烷二硫醇、1,3-丙烷二硫醇、三嗪硫醇、三嗪二硫醇、三嗪三硫醇、1,2,3-丙烷三

硫醇、四乙二醇-雙(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四乙醇酸酯、二季戊四醇六(3-巰基丙酸酯)、三[(3-巰基丙醯氧基)乙基]異氰脲酸酯、1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷、季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巰基丁醯氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等。

又，該等含硫醇基化合物(Y)可使用1種或組合2種以上使用。

含硫醇基化合物(Y)之調配量，相對於胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)及後述聚合性單體(Z)之合計100質量份，較好為1.0~4.9質量份，更好為1.5~4.8質量份。

[0069]

(聚合性單體(Z))

中間層用樹脂組成物，基於提高製膜性之觀點，較好進而含有聚合性彈性體(Z)。聚合性彈性體(Z)為上述胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)以外之聚合性化合物，且係可藉由能量線照射而聚合之化合物。惟，所謂聚合性單體(Z)意指樹脂成分除外者。聚合性單體(Z)較好為具有至少1個(甲基)丙烯醯基之化合物。

又，本說明書中，所謂「樹脂成分」意指構造中具有重複單位之寡聚物或高分子量體，重量平均分子量為1,000以上之化合物。

作為聚合性單體(Z)舉例為例如具有碳數1~30之烷基之(甲基)丙烯酸烷基酯、具有羥基、醯胺基、胺基、環氧

基等之官能基之(甲基)丙烯酸酯、具有脂環式構造之(甲基)丙烯酸酯、具有芳香族構造之(甲基)丙烯酸酯、具有雜環式構造之(甲基)丙烯酸酯、其他乙烯基化合物等。

[0070] 作為具有官能基之(甲基)丙烯酸酯舉例為(甲基)丙烯酸羥基烷酯等。作為(甲基)丙烯酸羥基烷酯可使用與上述含羥基單體所例示者相同者。

作為具有脂環式構造之(甲基)丙烯酸酯舉例為例如(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯等。

作為具有芳香族構造之(甲基)丙烯酸酯舉例為例如(甲基)丙烯酸苯基羥基丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯等。

作為具有雜環式構造之(甲基)丙烯酸酯舉例為例如(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸嗎啉酯等。

該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為聚合性單體(Z)較好使用至少具有脂環式構造之(甲基)丙烯酸酯，更好為具有官能基之(甲基)丙烯酸酯及具有脂環式構造之(甲基)丙烯酸酯兩者，又更好使用(甲基)丙烯酸羥基烷基酯及(甲基)丙烯酸異冰片酯兩者。

[0071] 中間層用樹脂組成物中之聚合性單體(Z)之調配量，以中間層用樹脂組成物(固形分基準)總量基準計，較好為20~80質量%，更好為30~80質量%，又更好為40~75質量%，再更好為50~70質量%。聚合性單體(Z)之調配量

若為此等範圍，則中間層中之聚合性單體(Z)聚合而成之部分之運動性高，故有中間層變柔軟之傾向，中間層易追隨工件表面之凹凸。

又，相對於中間層用樹脂組成物中所含之聚合性單體(Z)之總量之具有脂環式構造之(甲基)丙烯酸酯之調配量，較好為52~87質量%，更好為55~85質量%，更好為60~80質量%。具有脂環式構造之(甲基)丙烯酸酯調配量為此等範圍時，中間層易追隨工件表面之凹凸。

又，基於同樣觀點，中間層用樹脂組成物中之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)與聚合性單體(Z)之質量比[胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)/聚合性單體(Z)]較好為20/80~60/40，更好為30/70~50/50，又更好為35/65~45/55。

[0072]

(光聚合起始劑)

中間層用樹脂組成物較好進而含有光聚合起始劑。藉由含有光聚合起始劑，中間層用樹脂組成物可藉由紫外線等之能量線而容易硬化。

作為光聚合起始劑可自例如上述光聚合起始劑(E)所例示者適當選擇使用。光聚合起始劑可使用1種或組合2種以上使用。

光聚合起始劑之調配量，相對於胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)與聚合性單體(Z)之合計100質量份，較好為0.05~15質量份，更好為0.1~10質量份，又更好為0.3~5質量份。

[0073]

(其他添加劑)

中間層用樹脂組成物在不損及本發明效果之範圍內，亦可含有其他添加劑。作為其他添加劑舉例為例如交聯劑、抗氧化劑、軟化劑(可塑劑)、填充劑、防銹劑、顏料、染料等。調配該等添加劑時，其他添加劑之調配量，相對於胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)與聚合性單體(Z)之合計100質量份，較好為0.01~6質量份，更好為0.1~3質量份。

又，中間層用樹脂組成物在不損及本發明效果之範圍內，除胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)以外，亦可含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)以外之樹脂成分。

又，中間層亦可藉由代替胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)而含有烯烴系樹脂等之其他樹脂成分之中間層用樹脂組成物而形成。

[0074]

<剝離材>

作為設於黏著劑層上之剝離材及後述製造方法之步驟中使用之剝離材，係使用經單面剝離處理之剝離薄片、經雙面剝離處理之剝離薄片等，舉例為於剝離材用基材上塗佈剝離劑者等。

作為剝離材用基材舉例為例如聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、聚萘二甲酸乙二酯樹脂等之聚酯樹脂薄膜；聚丙烯酸樹脂、聚乙烯樹脂等之聚烯烴樹

脂薄膜等之塑膠薄膜等。

作為剝離劑舉例為例如聚矽氧系樹脂、烯烴系樹脂、異戊二烯系樹脂、丁二烯系樹脂等之橡膠系彈性體、長鏈烷基系樹脂、醇酸系樹脂、氟系樹脂等。

又，剝離材厚度並未特別限定，較好為 $5\sim 200\mu\text{m}$ ，更好為 $10\sim 120\mu\text{m}$ 。

[0075]

[黏著薄片之製造方法]

本發明之黏著薄片，其製造方法並未特別限定，可依據習知方法製造。

中間層可藉由於例如基材之一邊的面上直接塗佈中間層用樹脂組成物形成塗佈膜後，根據需要予以乾燥且進行硬化處理而形成。又，中間層亦可藉由於剝離材之剝離處理面上直接塗佈中間層用樹脂組成物形成塗佈膜後，根據需要予以乾燥，進行半硬化處理而於剝離材上形成半硬化層，將該半硬化層貼合於基材上，使半硬化層完全硬化而形成。此時，剝離材只要在半硬化層完全硬化之前或硬化後適當去除即可。又，中間層之硬化較好對塗佈膜照射能量線並聚合硬化。能量線較好為紫外線。又，於中間層使用烯烴樹脂而形成時，亦可藉由擠出成型等形成中間層。

[0076] 又，黏著劑層較好係塗佈黏著劑組成物後，加熱黏著劑組成物並交聯，且根據需要予以乾燥而形成。此時，黏著劑組成物可直接塗佈於中間層或基材上，亦可塗佈於剝離材之剝離處理面形成黏著劑層，隨後，於中間

層或基材上貼合黏著劑層而形成。配置於黏著劑層上之剝離材亦可根據需要予以剝離。

又，黏著劑組成物之加熱溫度及加熱時間若為使聚合物(A)藉由交聯劑(C)交聯，且使聚合物(B)藉由交聯劑(D)交聯之溫度及時間即可，加熱溫度通常為80~110℃，較好為90~100℃。又，加熱時間通常為1~5分鐘，較好為2~3分鐘。

[0077] 形成中間層或黏著劑層時，亦可於中間層用樹脂組成物或黏著劑組成物中進而調配有機溶劑，作成中間層用樹脂組成物或黏著劑組成物之稀釋液。作為有機溶劑舉例為例如甲基乙基酮、丙酮、乙酸乙酯、四氫呋喃、二噁烷、環己烷、正己烷、甲苯、二甲苯、正丙醇、異丙醇等。

又，該等有機溶劑可直接使用中間層用樹脂組成物或黏著劑組成物中所含之各成分合成時使用之有機溶劑，亦可添加其以外之1種以上之有機溶劑。

中間層用樹脂組成物或黏著劑組成物可藉由習知塗佈方法塗佈。作為塗佈方法舉例為例如旋轉塗佈法、噴霧塗佈法、棒塗佈法、刮刀塗佈法、輥塗佈法、刮板塗佈法、模嘴塗佈法、凹版塗佈法等。

[0078]

[黏著薄片之使用方法]

本發明之黏著薄片，係貼附於各種工件，加工半導體晶圓等之工件時所使用者，較好係貼附於具有凹凸、突起

等之工件面上而使用。

又，更好貼附於半導體晶圓表面，尤其是貼附於形成有凸塊之晶圓表面，作為半導體晶圓表面保護用黏著薄片而使用。又，黏著薄片又更好貼附於半導體晶圓表面，於隨後之晶圓背面研削時，作為保護形成於晶圓表面之電路之背面研磨膠帶使用。本發明之黏著薄片具有中間層時，由於即使晶圓表面因凸塊等而有高低差，其嵌埋性亦良好，故晶圓表面之保護性能良好。

[0079] 本發明之黏著劑層為能量線硬化型，係貼附於半導體晶圓等之工件表面之黏著薄片照射能量線進行能量線硬化後，自工件表面剝離者。因此，黏著薄片由於黏著力降低後予以剝離，故其剝離性良好。又，如上述硬化後之黏著薄片剝離時不易發生糊劑殘留。

又，黏著薄片使用於半導體晶圓用時，不限定於背面研磨薄片，亦可使用於其他用途。例如，黏著薄片亦可貼附於晶圓背面，於切割晶圓時作為保持晶圓之切割薄片而使用。該情況之晶圓亦可為形成貫通電極者等，亦可為於晶圓背面具有凸塊等之突起、凹凸等者。

實施例

[0080] 以下，基於實施例進一步詳細說明本發明，但本發明不限定於該等例。

[0081] 本發明中之測定方法、評價方法如下。

[重量平均分子量(Mw)、數平均分子量(Mn)]

使用凝膠滲透層析裝置(製品名「HLC-8220」, TOSOH股份有限公司製)於下述條件下測定,使用以標準聚苯乙烯換算而測定之值。

(測定條件)

管柱:「TSK防護管柱HLX-H」、「TSK gel GMHXL(×2)」、「TSK gel G2000MHXL」(均為TOSOH股份有限公司製)

管柱溫度:40°C

展開溶劑:四氫呋喃

流速:1.0mL/min

[0082]

[拉伸試驗]

拉伸試驗係依據JIS K7127:1999藉以下所示方法進行。

又,拉伸試驗所使用之測定樣品如以下般製作,使用該測定樣品測定所得之值作為黏著劑層之斷裂應力、斷裂伸長度及斷裂能量。

(測定樣品之製作)

以與實施例1同樣方法,調製於兩面貼附有聚對苯二甲酸乙二酯(PET)系剝離薄膜(LINTEC股份有限公司製,製品名「SP-PET381031」,厚38μm)之黏著劑層(厚

40 μm)。且，以同樣順序，準備5片以與其相同之剝離薄膜夾持之黏著劑層。其次，準備2片將一剝離薄膜剝離而露出之黏著劑層，使黏著劑層表面彼此對向地層合。重複該順序，藉此層合5層黏著劑層，獲得夾持於2片剝離薄膜間之厚200 μm 之黏著劑層。

對於所得之層合體，使用UV照射裝置(LINTEC股份有限公司製，製品名「RAD-2000m/12」)，以照射速度15mm/秒、照度220 mW/cm²、光量500mJ/cm²之條件照射紫外線，使黏著劑層硬化。所得黏著劑層之硬化物切成15mm×140mm，獲得測定樣品。

[0083]

(黏著劑層之斷裂應力、斷裂伸長度及斷裂能量之測定)

於上述測定樣品之兩端20mm部分貼附樣品拉伸用之標籤，製作測定對象部分為15mm×100mm之樣品。針對該樣品使用拉伸試驗機(島津製作所股份有限公司製，商品名「AUTOGRAPH AG-IS 1kN」)，測定以夾具間100mm、拉伸速度200mm/min之條件測定時之斷裂應力、斷裂伸長度。且，於斷裂應力、斷裂伸長度測定時作成應力-應變曲線，算出該曲線下側之面積求出斷裂能量。

[0084]

[循環拉伸試驗]

以與上述拉伸試驗同樣方法，製作測定樣品。循環拉伸試驗中之拉伸試驗係使用該測定樣品，使用拉伸試驗機

(島津製作所股份有限公司製，商品名「AUTOGRAPH AG-IS 1kN」)，以拉伸速度200mm/min、解除速度600mm/min之條件進行。

循環拉伸試驗係每增加伸長次數即提高伸長度(%)且直至樣品斷裂之前，重複樣品之伸長(應變)及解除。此時，各樣品之伸長度係設定為自伸長度0%起每1次增加一定%而增加。具體而言，伸長度之增加係自3%、5%、8%、10%、20%、30%、50%、100%、 $(100+100n)\%$ (n為1以上之整數)之任一者，選擇為於4~6次循環時樣品斷裂。亦即，例如伸長度之增加為50%時，伸長度增加為50%、100%、150%、200%、250%。

於循環拉伸試驗中，對每伸長時作成應力-應變曲線，作成之應力-應變曲線記載於同一描圖紙上，自所得之複數應力-應變曲線，檢測出相同伸長度之曲線間之應力差最大值(DS_{max})。

[0085]

[能量線照射後之黏著力]

實施例及比較例之黏著薄片均等切斷成25mm寬，於被黏著體的矽鏡面晶圓上，以黏著劑層成為被黏著體側之方式暫時放置。暫時放置之黏著薄片上往返1次重1kg之輥，藉由該輥之自重施加負荷，將黏著薄片貼附於被黏著體。貼附後，於23℃、相對濕度50%環境下保存20分鐘，使用UV照射裝置(LINTEC股份有限公司製，製品名「RAD-2000m/12」)，以照度 $220\text{mW}/\text{cm}^2$ 、光量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、

照射速度15mm/秒之條件，自黏著薄片側照射紫外線。其次，於23℃、相對濕度50%環境下放置5分鐘後，使用拉伸試驗機(ORIENTEC公司製，製品名「TENSILON」)，測定於23℃、相對濕度50%環境下，以剝離角度180°、剝離速度300mm/min之條件，剝離黏著薄片時之黏著力。

[能量線照射前之黏著力]

除了省略紫外線照射及隨後之5分鐘放置之方面以外，與上述同樣測定。

[0086]

[糊劑殘留評價]

準備附有凸塊高250 μm 、間距500 μm 、俯視下直徑300 μm 之球狀凸塊之晶圓(Waltz公司製，8吋晶圓，凸塊規格Sn/Ag/Cu=96.5/3/0.5質量%，晶圓表面材質SiO₂)作為被黏著體。

將實施例及比較例製作之黏著薄片以黏著薄片之黏著劑層與晶圓之凸塊形成面對向之狀態，使用層合機(LINTEC股份有限公司製，製品名「RAD-3510F/12」)，將黏著薄片貼附於晶圓。又，貼附時，上述層合機之層合台與層合輥設定於60℃。

層合後，使用UV照射裝置(LINTEC股份有限公司製，製品名「RAD-2000m/12」)，以照度220mW/cm²、光量560mJ/cm²、照射速度15mm/秒之條件，自黏著薄片側照射紫外線。

其次，於50℃、相對濕度50%環境下，使用拉伸試驗機(島津製作所股份有限公司製，製品名「AUTOGRAPH AG-IS 1KN」)，以拉伸速度120mm/min之條件，自晶圓剝離黏著薄片。

剝離後，以數位顯微鏡(KYENCE股份有限公司製，製品名「VHX-1000」)觀察露出之晶圓之凸塊形成面，確認有無糊劑殘留。又，使用掃描型電子顯微鏡(KYENCE股份有限公司製，製品名「VE-9800」)觀察晶圓之凸塊部分，確認有無糊劑殘留。又，相比於數位顯微鏡，掃描型電子顯微鏡可觀察更微細之糊劑殘留。

糊劑殘留藉以下評價基準進行評價。

A：任一顯微鏡均未觀察到糊劑殘留。

B：以數位顯微鏡未觀察到糊劑殘留，但以掃描型電子顯微鏡則觀察到稍微糊劑殘留。

C：任一顯微鏡均觀察到糊劑殘留。

[0087] 其次，藉以下順序製作附中間層基材、黏著薄片。又，以下說明中之各質量份針對以有機溶劑等稀釋液稀釋者係以固形分換算表示者。

[附中間層基材之製作]

調配單官能胺基甲酸酯丙烯酸酯40質量份、丙烯酸異冰片酯(IBXA) 45質量份、丙烯酸2-羥基丙酯(HPA) 15質量份、季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)(昭和電工股份有限公司，製品名「CALENDS MT PE1」、2級4官能之含硫醇化合

物，固形分濃度100質量%) 3.5質量份、交聯劑1.8質量份及作為光聚合起始劑之2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(BASF公司製，製品名「DAROCURE 1173」，固形分濃度100質量%) 1.0質量份，調製中間層用樹脂組成物。該中間層用樹脂組成物以噴泉模嘴方式塗佈於PET系剝離薄膜(LINTEC股份有限公司製，製品名「SP-PET381031」，厚38 μm)上，形成塗膜。

接著，自塗膜側照射紫外線形成半硬化層。又，紫外線照射係使用帶輸送式紫外線照射裝置(EYE GRAPHICS股份有限公司製，製品名「ECS-401GGX」)作為紫外線照射裝置，使用高壓水銀燈(EYE GRAPHICS股份有限公司製，製品名「K04-L41」)作為紫外線源，作為照射條件以光波長365nm之照度112mW/cm²、光量177mJ/cm²(EYE GRAPHICS股份有限公司製，製品名「UVPF-A1」)之條件下進行。

於形成之半硬化層上，層合由PET系薄膜(東洋紡股份有限公司製，製品名「COSOMO SHINE A4100」，厚50 μm)所成之基材，自PET系薄膜側進而進行紫外線照射(使用上述之紫外線照射裝置、紫外線源，作為照射條件為照度271mW/cm²、光量1,200mJ/cm²)，完全硬化，於基材之PET系薄膜上形成厚300 μm 之中間層。獲得附中間層基材。

[0088]

[實施例1]

準備使丙烯酸正丁酯(BA) 97質量份與丙烯酸(AA) 3質量份共聚合而成之丙烯酸聚合物(重量平均分子量：600,000)作為聚合物(A)。

且對由丙烯酸正丁酯(BA) 70質量份與丙烯酸2-羥基乙酯(2HEA) 30質量份共聚合而成之丙烯酸系共聚物(B')，以對於來自2HEA之羥基(100當量)加成率為90當量之方式加成甲基丙烯酸2-異氰酸酯基乙酯(昭和電工股份有限公司製，製品名「CALENDS MOI」)所得之丙烯酸聚合物(重量平均分子量：50,000)作為聚合物(B)。

於聚合物(A) 100質量份與聚合物(B) 50質量份之混合物中，添加作為光聚合起始劑(E)之2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(BASF公司製，製品名「Irgacure651」) 14.9質量份、作為交聯劑(D)之三羥甲基丙烷加成甲苯二異氰酸酯(TOSOH股份有限公司製，製品名「CORONATE L」) 4.2質量份、作為交聯劑(C)之1,3-雙(N,N-二縮水甘油基胺基甲基)環己烷(三菱氣體化學股份有限公司製，製品名「TETRAD-C」) 0.19質量份，以有機溶劑(甲基乙基酮)稀釋為固形分濃度20質量%，進行30分鐘攪拌，調製黏著劑組成物之稀釋液。

其次，所調製之黏著劑組成物之稀釋液塗佈於PET系剝離薄膜(LINTEC股份有限公司製，製品名「SP-PET381031」，厚38 μm)上，以100 $^{\circ}\text{C}$ 加熱2分鐘予以乾燥，於剝離薄膜上形成厚10 μm 之黏著劑層。

去除先前製作之附中間層基材上之剝離薄膜，將露出

之中間層貼合於剝離薄膜上之黏著劑層後，裁斷去除寬度方向之端部不要部分，獲得由基材/中間層/黏著劑層/剝離薄片所成之黏著薄片。所得黏著薄片及該黏著薄片中使用黏著劑層依據上述評價方法評價斷裂應力、斷裂伸長度、斷裂能量、黏著力、糊劑殘留。其結果示於表1。

[0089] 對實施例1使用之能量線硬化後之黏著劑層實施循環拉伸試驗。循環拉伸試驗所得之複數應力-應變曲線示於圖1。該試驗之伸長度增加%為50%，伸長度(%)於第1次為50%，第2次為100%，第3次為150%，第4次為200%，第5次為250%。

如圖1所示，循環拉伸試驗中，第5次伸長時於伸長度233%樣片斷裂，此時之應力為3.26MPa。

又，自圖1讀取之相同伸長度下之曲線間應力差之最大值(DSmax)為1.55MPa。DSmax相對於循環拉伸試驗之斷裂時應力為48%。

[0090] 同樣，對於實施例1使用之能量線硬化前之黏著劑層，實施循環拉伸試驗，該試驗所得之複數應力-應變曲線示於圖2。該試驗之伸長度增加%為100%，設定伸長度(%)於第1次為100%，第2次為200%，第3次為300%，第4次為400%。

如圖2所示，能量線硬化前，於伸長度321%樣片斷裂，此時之應力為1.41MPa。

又，自圖2讀取之相同伸長度下之曲線間應力差之最大值(DSmax)為0.20MPa。DSmax相對於循環拉伸試驗之斷

裂時應力為14%。

[0091]

[實施例2]

除了將作為交聯劑(C)之1,3-雙(N,N-二縮水甘油基胺基甲基)環己烷(三菱氣體化學股份有限公司製，製品名「TETRAD-C」)之使用量變更為0.38質量份以外，以與實施例1同樣之順序製作黏著薄片。

[0092]

[實施例3]

除了將作為交聯劑(C)之1,3-雙(N,N-二縮水甘油基胺基甲基)環己烷(三菱氣體化學股份有限公司製，製品名「TETRAD-C」)之使用量變更為0.57質量份以外，以與實施例1同樣之順序製作黏著薄片。

[0093]

[比較例1]

對於由丙烯酸2-羥基乙酯(2EHA) 90質量份與丙烯酸4-羥基丁酯(4HBA) 10質量份共聚合而成之丙烯酸共聚物，以對於來自4HBA之羥基(100當量)加成率為65當量之方式加成甲基丙烯酸2-異氰酸酯基乙酯(昭和電工股份有限公司製，製品名「CALENDS MOI」)獲得丙烯酸聚合物(重量平均分子量：1,000,000)。對該丙烯酸聚合物100質量份，添加作為光聚合起始劑之1-羥基環己基苯基酮(BASF公司製，製品名「Irgacure184」) 3質量份，並添加作為交聯劑之三羥甲基丙烷加成甲苯二異氰酸酯(TOSOH

股份有限公司製，製品名「CORONATE L」) 1.1質量份，以有機溶劑(甲基乙基酮)稀釋為濃度20質量%，進行30分鐘攪拌，調製黏著劑組成物之稀釋液。其次，將調製之黏著劑組成物之稀釋液塗佈於PET系剝離薄膜(LINTEC股份有限公司製，製品名「SP-PET381031」，厚38 μm)上，以100 $^{\circ}\text{C}$ 加熱2分鐘予以乾燥，於剝離薄膜上形成厚10 μm 之黏著劑層。

去除先前製作之附中間層基材上之剝離薄膜，將露出之中間層與黏著劑層貼合後，裁斷去除寬度方向之端部不要部分，獲得由基材/中間層/黏著劑層/剝離薄片所成之黏著薄片。所得黏著薄片及該黏著薄片中使用黏著劑層依據上述評價方法予以評價。其結果示於表1。

[0094] 又，對比較例1使用之能量線硬化後之黏著劑層實施循環拉伸試驗。循環拉伸試驗所得之複數應力-應變曲線示於圖3。該試驗之伸長度增加%為5%，伸長度設定(%)於第1次為5%，第2次為10%，第3次為15%，第4次為20%。

如圖3所示，循環拉伸試驗中，第4次伸長時於伸長度20%樣片斷裂，此時之應力為0.94MPa。

又，如圖3所示，第1~4次之伸長時之應力-應變曲線全部重疊。因此，自應力-應變曲線讀取之相同伸長度下之曲線間應力差之最大值(DSmax)為0MPa，相對於循環拉伸試驗之斷裂時應力為0%。

[0095]

[表1]

	斷裂 應力 [MPa]	斷裂 伸長度 [%]	斷裂 能量 [MJ/m ³]	黏著力 [mN/25mm]		糊劑殘留
				UV照射前	UV照射後	
實施例1	2.42	228	2.34	7300	1000	A
實施例2	3.32	144	1.46	2500	1100	B
實施例3	4.22	107	1.42	1900	800	B
比較例1	1.28	30	0.16	4500	780	C

[0096] 實施例1~3之黏著劑組成物含有聚合物(A)及聚合物(B)，及分別於其交聯之交聯劑(C)及交聯劑(D)，且聚合物(B)具有能量線聚合性基(B2)，故能量線照射後形成適當雙網絡。因此，如由圖1所明瞭，黏著劑層顯示特異遲滯性，且斷裂強度亦良好，自工件(亦即晶圓之凸塊形成面)剝離黏著薄片時可有效防止對工件表面之糊劑殘留。又，能量線照射前、照射後之黏著力值均成為適當。又，如由圖2所明瞭，實施例之黏著劑組成物於能量線照射前，顯示遲滯性不充分，未適當形成雙網絡。

相對於此，比較例1中，由於聚合物及使聚合物交聯之交聯劑僅各調配1種，故斷裂特性並未良好，無法適當防止糊劑殘留。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種半導體加工用黏著薄片，其係具備基材、與於前述基材之一邊的面上所設置並且藉由黏著劑組成物所形成之黏著劑層之半導體加工用黏著薄片，其特徵為

前述黏著劑組成物含有具有反應性官能基(A1)之聚合物(A)、具有與反應性官能基(A1)相異之反應性官能基(B1)及能量線聚合性基(B2)之聚合物(B)、與反應性官能基(A1)反應之交聯劑(C)、以及與反應性官能基(B1)反應之交聯劑(D)，

前述交聯劑(C)與前述交聯劑(D)互為不同的種類。

【第 2 項】

如請求項 1 之半導體加工用黏著薄片，其中，聚合物(A)的重量平均分子量高於聚合物(B)的重量平均分子量。

【第 3 項】

如請求項 2 之半導體加工用黏著薄片，其中，聚合物(A)及聚合物(B)皆為丙烯酸聚合物。

【第 4 項】

如請求項 3 之半導體加工用黏著薄片，其中，構成聚合物(A)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量高於構成聚合物(B)之丙烯酸聚合物的重量平均分子量，其差為 200,000 以上。

【第 5 項】

如請求項 4 之半導體加工用黏著薄片，其中，構成聚

合物 (A) 之丙烯酸聚合物的重量平均分子量為 300,000~1,000,000，同時構成聚合物 (B) 之丙烯酸聚合物的重量平均分子量為 5,000~100,000。

【第 6 項】

如請求項 3~5 中任一項之半導體加工用黏著薄片，其中，構成聚合物 (A) 之丙烯酸聚合物為含有來自具有反應性官能基 (A1) 之官能基單體 (a1) 的構成單位、與來自 (甲基) 丙烯酸烷基酯 (a2) 的構成單位之丙烯酸共聚物 (A')。

【第 7 項】

如請求項 3~5 中任一項之半導體加工用黏著薄片，其中，構成聚合物 (B) 之丙烯酸聚合物為，使具有能量線聚合性基 (B2) 之含能量線聚合性基化合物 (S) 與含有來自具有反應性官能基 (B1) 之官能基單體 (b1) 的構成單位、與來自 (甲基) 丙烯酸烷基酯 (b2) 的構成單位之丙烯酸共聚物 (B') 的反應性官能基 (B1) 之一部分反應所得之反應物。

【第 8 項】

如請求項 1~5 中任一項之半導體加工用黏著薄片，其中，反應性官能基 (A1) 為羧基，同時反應性官能基 (B1) 為羥基。

【第 9 項】

如請求項 8 之半導體加工用黏著薄片，其中，交聯劑 (C) 為環氧系交聯劑，同時交聯劑 (D) 為異氰酸酯系交聯劑。

【第 10 項】

如請求項 1~5 中任一項之半導體加工用黏著薄片，其中，交聯劑(D)之含量，以質量基準計，多於交聯劑(C)之含量。

【第 11 項】

如請求項 10 之半導體加工用黏著薄片，其中，於黏著劑組成物中，以質量基準計，交聯劑(D)的含量多於交聯劑(C)的含量，且相對於聚合物(B)100 質量份而言，黏著劑組成物之交聯劑(D)的含量為 2~20 質量份。

【發明圖式】

圖 1

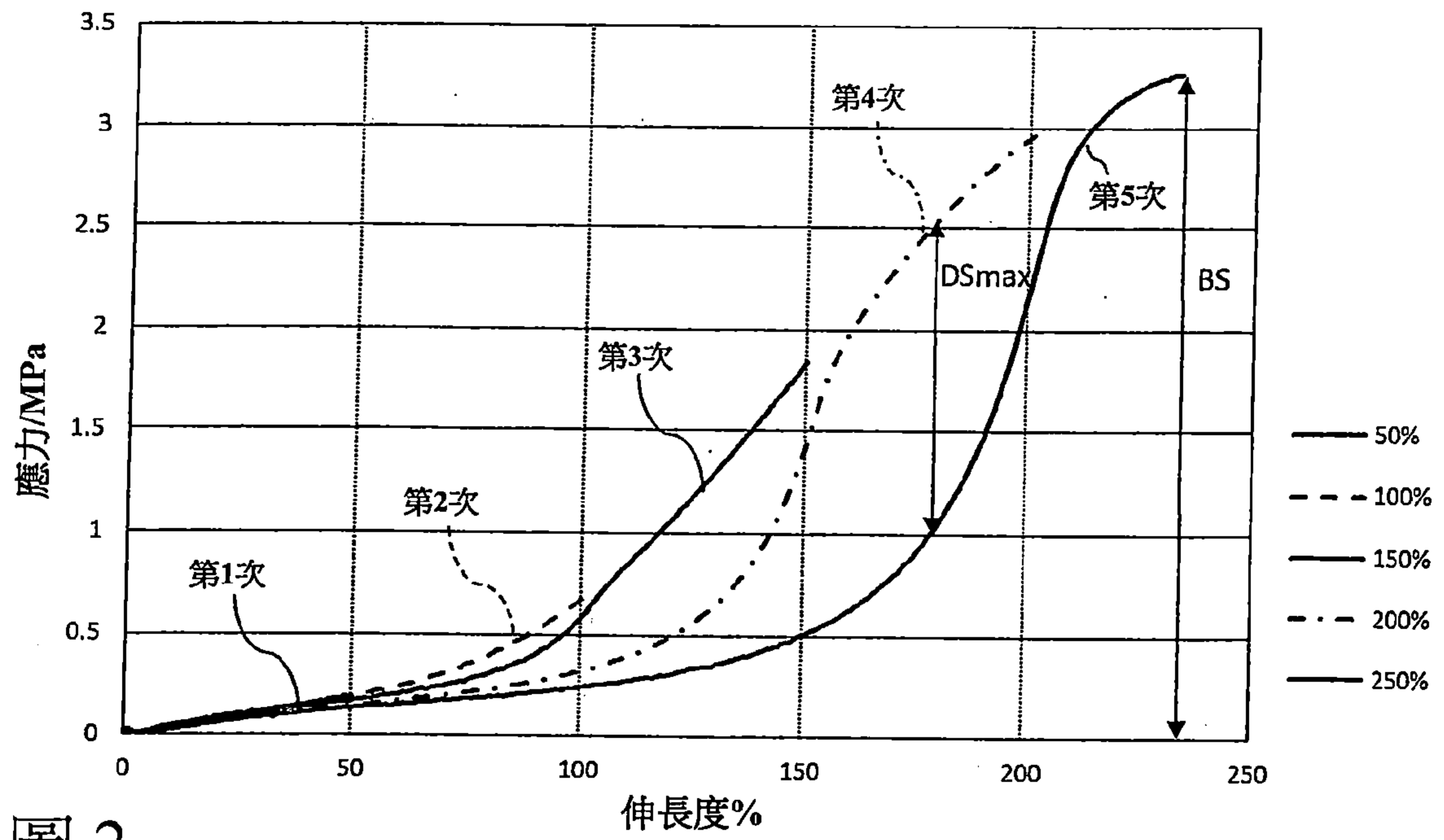


圖 2

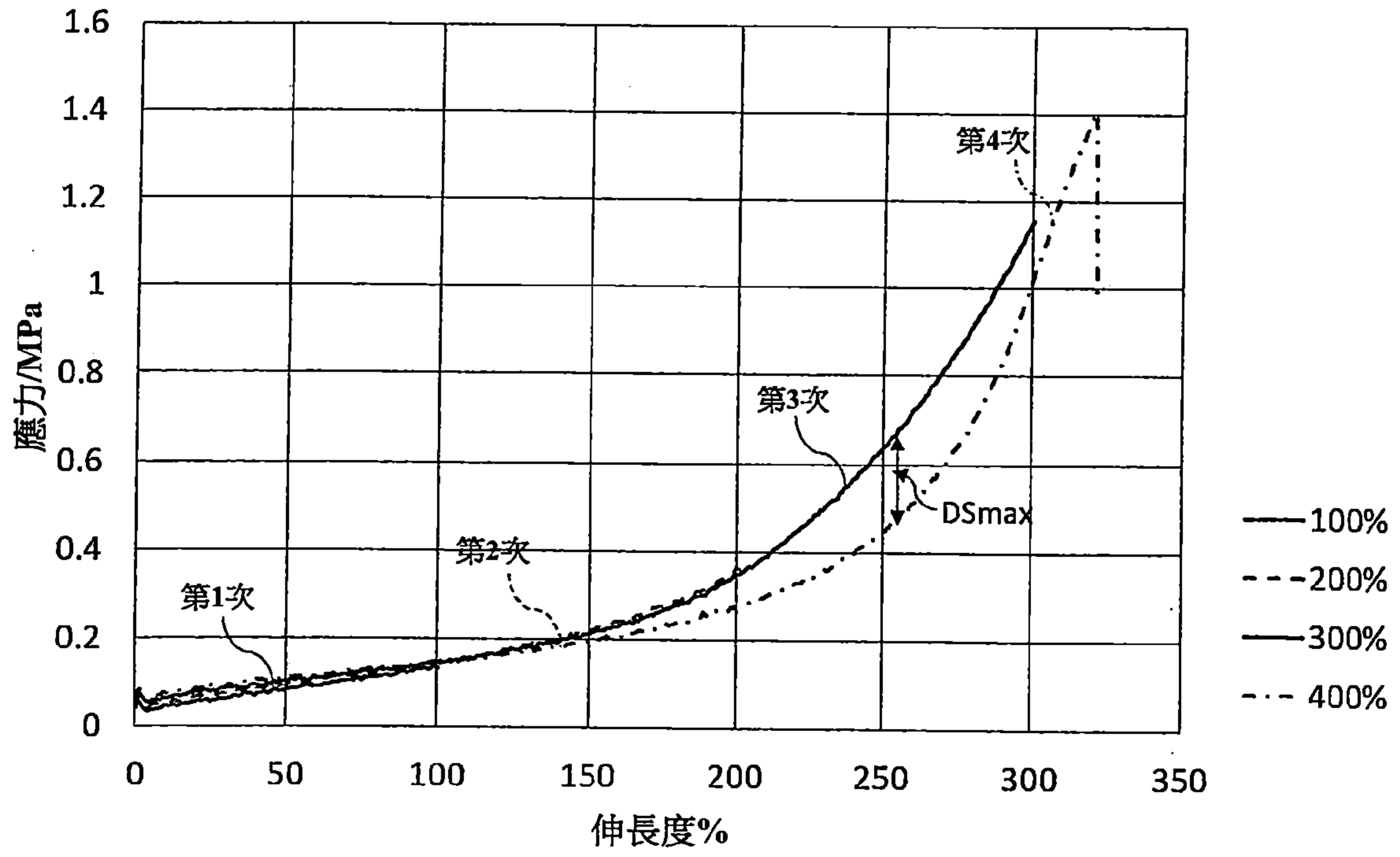


圖 3

