



(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 I561297 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：104121909

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 06 日

(51)Int. Cl. : **B01J13/02 (2006.01)**(71)申請人：財團法人塑膠工業技術發展中心 (中華民國) PLASTICS INDUSTRY  
DEVELOPMENT CENTER (TW)

臺中市西屯區協和里工業區 38 路 193 號

(72)發明人：張凱捷 CHANG, KAI-CHIEH (TW)；林宗慶 LIN, TSUNG-CHING (TW)；陳忠吾  
CHEN, JONG-WU (TW)

(74)代理人：何崇民

(56)參考文獻：

CN 102190969B

審查人員：張曉韻

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：4 共 20 頁

(54)名稱

微囊熱解膠之製造方法

A PRODUCING METHOD OF THERMO-REVERSIBLE ADHESIVE

(57)摘要

一種微囊熱解膠之製造方法，其步驟包含將微囊以水及醇類或水及酸類迴流，使微囊表面帶腈基的未改質丙烯腈形成表面帶醯基之丙烯腈，將表面帶醯基之丙烯腈加入甲基丙烯酸羥乙酯，形成表面帶未鍵結雙鍵之丙烯腈，將表面帶未鍵結雙鍵之丙烯腈與表面含活性基之改質聚丙烯酸酯類膠體形成微囊熱解膠；本發明之微囊表面帶有未鍵結之雙鍵，與表面含活性基之改質聚丙烯酸酯類膠體形成微囊熱解膠，透過化學性鍵結方式，使微囊與膠體之間可均勻分散並緊密結合，施予剝離源後可乾淨剝離於被黏物的表面，不會殘留，大大降低生產不良率的成本負擔。

Present invention is related to a producing method of a thermo-reversible adhesive having steps of: refluxing microcapsules with water and alcohol or water and acid; adding 2-hydroxyethyl methacrylate to form modified microcapsules; reacting with a modified polyacrylate to form the thermo-reversible adhesive. The modified microcapsule has an outer layer and an expandable gas. The expandable gas is contained in the outer layer. The modified microcapsules are expanded by closing to a heating source. A stickiness of present invention is reduced after the modified microcapsules expanded.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 微囊

20 . . . 膠體

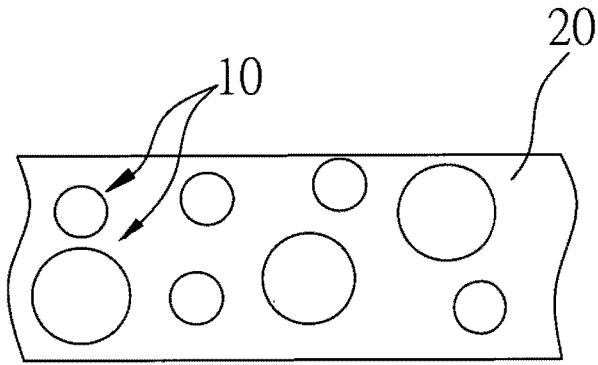


圖 1

**公告本****【發明摘要】**

申請日: 104. 7. 06

IPC分類: B01J 13/02(2006.01)

**【中文發明名稱】** 微囊熱解膠之製造方法**【英文發明名稱】** A producing method of thermo-reversible adhesive**【中文】**

一種微囊熱解膠之製造方法，其步驟包含將微囊以水及醇類或水及酸類迴流，使微囊表面帶腈基的未改質丙烯酸腈形成表面帶醯基之丙烯酸腈，將表面帶醯基之丙烯酸腈加入甲基丙烯酸羥乙酯，形成表面帶未鍵結雙鍵之丙烯酸腈，將表面帶未鍵結雙鍵之丙烯酸腈與表面含活性基之改質聚丙烯酸酯類膠體形成微囊熱解膠；本發明之微囊表面帶有未鍵結之雙鍵，與表面含活性基之改質聚丙烯酸酯類膠體形成微囊熱解膠，透過化學性鍵結方式，使微囊與膠體之間可均勻分散並緊密結合，施予剝離源後可乾淨剝離於被黏物的表面，不會殘留，大大降低生產不良率的成本負擔。

**【英文】**

Present invention is related to a producing method of a thermo-reversible adhesive having steps of: refluxing microcapsules with water and alcohol or water and acid; adding 2-hydroxyethyl methacrylate to form modified microcapsules; reacting with a modified polyacrylate to form the thermo-reversible adhesive. The modified microcapsule has an outer layer and an expandable gas. The expandable gas is contained in the outer layer. The modified microcapsules are expanded by closing to a heating source. A stickiness of present invention is reduced after the modified microcapsules expanded.

**【指定代表圖】** 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10微囊

20膠體

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 微囊熱解膠之製造方法

【英文發明名稱】 A producing method of thermo-reversible adhesive

### 【技術領域】

【0001】 本發明為一種微囊熱解膠的製造方法，特別是一種應用於晶圓元件暫時黏合之微囊熱解膠的製造方法。

### 【先前技術】

【0002】 目前晶圓或是晶片(Wafer)在各種半導體裝置中大量使用；製造過程中，半導體晶圓的切割、分割、蝕刻、清洗等，需要使用黏合膠片將半導體晶圓暫時性的固定，以便操作；最後製程結束後，需將晶圓自黏合膠片上完全剝除，不可殘留任何黏合膠等殘餘物於晶圓，防止殘餘物造成晶圓細小結構的破壞。

【0003】 一般而言，此種黏合膠片係利用裝有膨脹發泡氣體的微球摻混黏合膠體所形成，當黏合膠片尚未接觸到觸發剝離來源時，黏合膠片具有壓感型的黏性，晶圓壓置於其上後即可固定並進行後續加工，透過施予如熱、放射線等剝離來源，促使微球中的發泡氣體膨脹，使黏合膠片的黏合力急遽下降，達到輕易剝離的效果。

【0004】 目前既有的晶圓黏合片係將微球與黏合膠體直接摻混形成，但透過物理性的結合，容易使得微球與黏合膠體無法均勻分散，不僅黏合效果不佳，後續欲剝除時，常造成結合膠殘留於晶圓表面，導致晶圓破壞報廢，增加成本負擔。

## 【發明內容】

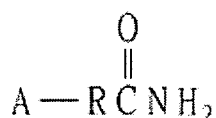
【0005】 為了解決既有物理性摻混的結合膠片因為無法均勻分散，而使結合膠片易殘留於被黏物表面的缺點，本發明係一種微囊熱解膠之製造方法，其步驟包含：

【0006】 將一微囊以水及醇類或水及酸類迴流，使該微囊表面帶腈基的式(1)未改質丙烯腈形成式(2)或式(3)表面帶醯基之丙烯腈；

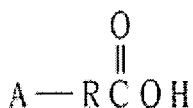
## 【化學式1】



## 【化學式2】



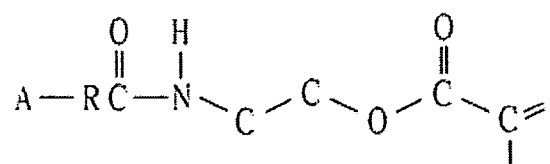
## 【化學式3】



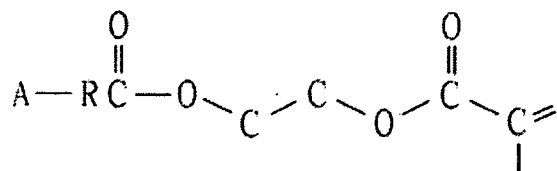
【0007】 式(1)~(3)中A表示該微囊，其包含一包覆層及該包覆層中之一膨脹氣體，該包覆層係丙烯腈，該膨脹氣體接觸一剝離源後使該微囊膨脹；

【0008】 將式(2)或式(3)加入甲基丙烯酸羥乙酯，形成式(4)或式(5)表面帶未鍵結雙鍵之丙烯腈；

## 【化學式4】

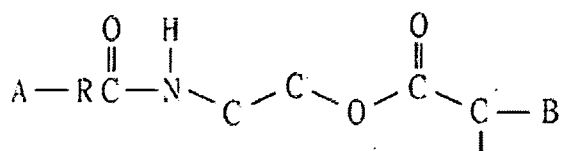


## 【化學式5】

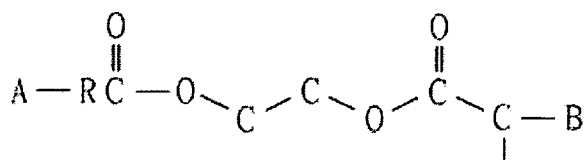


【0009】 將式(4)或式(5)表面帶未鍵結雙鍵之丙烯酸腈與表面含活性基之一改質聚丙烯酸酯類膠體，形成式(7)或式(8)的微囊熱解膠；

【化學式7】



【化學式8】



【0010】 其中，B為一丙烯酸酯類單體聚合後之該改質聚丙烯酸酯類膠體，該丙烯酸酯類單體是單官能基、雙官能基、三官能基或是多官能基之丙烯酸酯類單體，但不包含丙二醇甲醚丙烯酸酯單體，該微囊熱解膠中之該膨脹氣體接觸剝離源後膨脹，降低該微囊熱解膠之黏性。

【0011】 其中，該膨脹氣體為甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷或是辛烷；該改質聚丙烯酸酯類膠體表面含自由基或活性官能基；以及該丙烯酸酯類單體是烷氧化四氫呋喃丙烯酸酯、乙氧化壬基苯酚丙烯酸酯、烷氧化壬基苯酚丙烯酸酯、烷氧化丙烯酸月桂酯、烷氧化苯酚丙烯酸酯、2(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、單甲基丙烯酸金屬鹽、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸十八烷基酯、端羥基的丙烯酸

二己內酯、乙氧化壬基苯酚丙烯酸酯、乙氧化壬基苯酚甲基丙烯酸酯、丙氧化甲基丙烯酸烯丙酯、丙氧化新戊二醇二丙烯酸酯、烷氧化壬基苯酚丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯或是五丙烯酸酯。

【0012】 其中，該剝離源是加熱或照射放射線。

【0013】 藉由上述說明可知，本發明具有以下優點：

【0014】 1.本發明改善一般黏合劑利用物理性摻混製程可能因分散不均，造成膠體殘留於物品上之缺點；本發明利用化學改質的方法，使微囊表面帶有可與膠體結合之化學鍵，使得微囊均勻分布於膠體當中，透過施予剝離源使微囊中的膨脹氣體膨脹後，膠體中均勻分布的微囊即可平均地產生一拉拔力使本發明的黏性大幅下降，該被黏物即可完全自本發明上取下，且本發明不會殘留於該被黏物之表面。

【0015】 2.本發明透過施予剝離源，如熱、放射線等，即可將黏附於本發明上之被黏物輕易剝除，不會殘留於被黏物上，更不需使用具有腐蝕酸性或是鹼性藥劑移除被黏物，造成被黏物變質或斷裂等破壞，工業利用上非常方便。

【0016】 3.本發明的微囊熱解膠未接觸剝離源時，具有優異的黏合力，可牢固的將黏附於其上的被黏物固定，以便該被黏物的加工裁切、清洗或是蝕刻等種種製程，後續透過施予剝離源即可輕易的將固定的被黏物剝除。

【0017】 4.既有利用物理性摻混的黏著劑，其微球與膠之間的分散性不良，很容易會殘留於被黏物上，造成被黏物的損壞等等缺點；本發明微囊熱解膠透過化學性鍵結方式，使微囊與膠體之間可均勻分散並緊密結合，施予剝離源後可乾淨剝離於被黏物的表面，不會殘留，大大降低生產不良率的成本負擔。

#### 【圖式簡單說明】

## 【0018】

圖1為本發明微囊熱解膠一較佳實施例之示意圖。

圖2為本發明之微囊一較佳實施例之示意圖。

圖3為本發明之微囊熱解膠片一較佳實施例之示意圖。

圖4為本發明的微囊熱解膠未接觸剝離源的剝離強度測試圖。

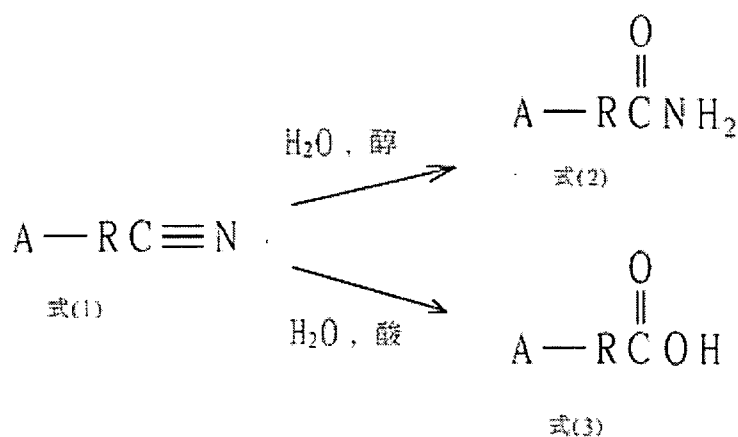
## 【實施方式】

【0019】 請參考圖1～圖2，本發明之微囊熱解膠第一較佳實施例，其包含一微囊10均勻分布於一膠體20中，該微囊10與該膠體20之界面局部或全部形成化學鍵結；本發明之微囊熱解膠為一種壓感或壓敏型的材料，所謂的壓感或壓敏型材料是指當材料接受到壓力時，就能黏著於任何被黏物表面；反之，當材料受到拉拔力時，即可脫離被黏物之表面。

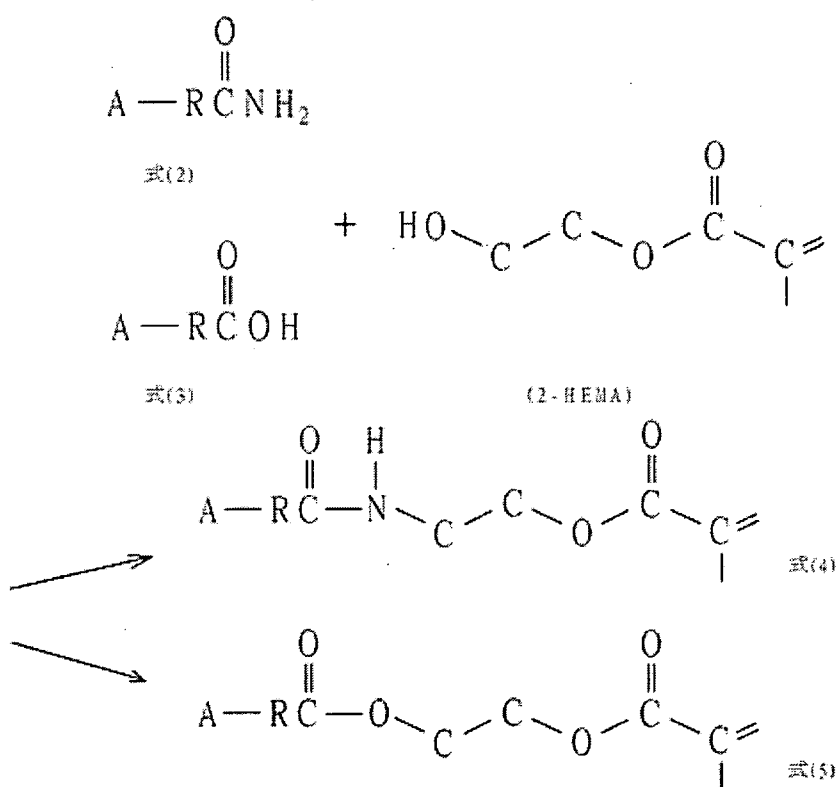
【0020】 該微囊10為任意形狀大小之一中空封閉結構；其包含一包覆層11以及包覆於包覆層11中之膨脹氣體13，該包覆層11為一改質丙烯酸腈。該膨脹氣體13為接觸剝離源即發泡膨脹之氣體，可為低沸點的碳氫化合物，如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷或辛烷，該剝離源可以是加熱或是照射放射線。

【0021】 其中，該改質丙烯酸腈的改質方法一較佳實施例為：

【0022】 將式(1)表面帶腈基的未改質丙烯酸腈以水( $H_2O$ )、醇類(Alcohol)或水、酸類(Acid)迴流，使其表面腈基的碳氮三鍵打開形成式(2)或式(3)表面帶醯基之丙烯酸腈，其中，下述化學反應方程式中所示之A為該微囊10；

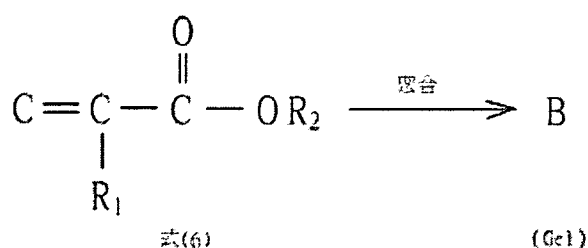


【0023】 再將式(2)或式(3)加入甲基丙烯酸羥乙酯(2-Hydroxyethyl methacrylate, 2-HEMA)形成表面帶有未鍵結之雙鍵的式(4)或式(5)丙烯腈。

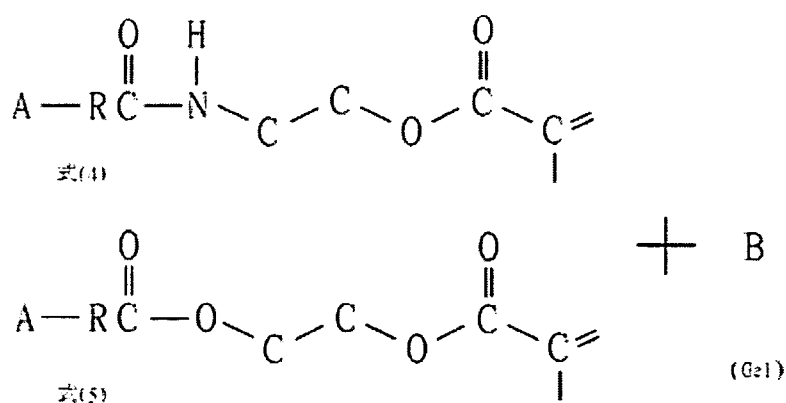


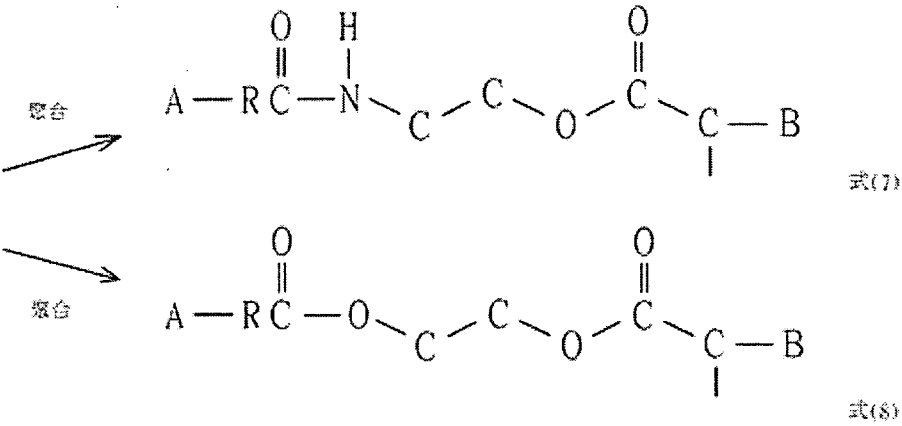
【0024】 該膠體20為改質丙烯酸酯類，該改質丙烯酸酯類的改質方法係利用式(6)之丙烯酸酯單體聚合，形成表面帶有活性基的聚丙烯酸酯類聚合物膠體(Gel)，該聚丙烯酸酯類聚合物膠體(Gel)於以下反應方程式中之B表示，其中，式(6)中R<sub>1</sub>是H或C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>之取代基，R<sub>2</sub>是H或C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>之取代基，式(6)為單官能基、雙官能基、三官能基或是多官能基的丙烯酸酯單體，例如：烷氧化四氫呋

喃丙烯酸酯、乙氧化壬基苯酚丙烯酸酯、烷氧化壬基苯酚丙烯酸酯、烷氧化丙烯酸月桂酯、烷氧化苯酚丙烯酸酯、2(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、單甲基丙烯酸金屬鹽、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸十八烷基酯、端羥基的丙烯酸二己內酯、乙氧化壬基苯酚丙烯酸酯、乙氧化壬基苯酚甲基丙烯酸酯、丙氧化甲基丙烯酸烯丙酯、丙氧化新戊二醇二丙烯酸酯、烷氧化壬基苯酚丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯或是五丙烯酸酯，但不包含丙二醇甲醚丙烯酸酯單體(OBA)；



【0025】 由式(6)所聚合的聚丙烯酸酯類的聚合物膠體(Gel)表面帶有活性基，可與式(4)或是式(5)該改質丙烯腈之未鍵結雙鍵鍵結，形成如式(7)或式(8)之微囊熱解膠，因該膠體20與該微囊10間為化學鍵結，故兩者可均勻分散並緊密結合，改善既有物理性摻混無法均勻分散之缺點，該活性基可以是自由基或可與未鍵結雙鍵鍵結反應之活性官能基。





【0026】 請參考圖3，上述之微囊熱解膠進一步結合於一基材30表面形成一微囊熱解膠片，也可同時形成於該基材30之雙面，形成雙面微囊熱解膠片，提昇該微囊熱解膠片之使用效率。該基材30包含聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、定向延伸聚丙烯(OPP)或是雙向延伸聚丙烯(BOPP)。

【0027】 請參考圖4以及表1，本發明之微囊熱解膠未接觸剝離源以及接觸剝離源後的剝離強度測試圖，測試標準為JIS Z 0237，由圖3a可換算出本發明尚未接觸到剝離源時，具有742.592gf/20mm的剝離強度，當接觸剝離源後，黏度大幅下降，此時，剝離強度測試結果為自動剝離，故下表1以0 gf/20mm之數據表示，證實本發明微囊熱解膠接觸剝離源後可有效產生剝離效果。

【表1】

|         | 剝離強度 gf/20mm |
|---------|--------------|
| 尚未接觸剝離源 | 742.592      |
| 接觸剝離源後  | 0            |

【0028】 本發明應用於切割晶圓的方法一較佳實施例，首先，將尚未切割之晶圓黏附於本發明之微囊熱解膠表面固定，利用切割製程將晶圓切割後，透過加熱或是照射放射線使裝置於該微囊10中之膨脹氣體13發泡膨脹，因該微

囊10體積增加產生物理性的拉拔力，使得本發明微囊熱解膠的黏性大幅下降，該切割後之晶圓即可取下；本發明利用化學鍵結方法使該微囊10及該膠體20均勻分散並緊密結合，當施予剝離源使該微囊10中的膨脹氣體13膨脹時，該膠體20中均勻分布的微囊10即可產生平均的拉拔力，使該膠體20的黏性大幅下降，該晶圓即可自本發明之微囊熱解膠上取下，且本發明之該膠體20及該微囊10不會殘留於該晶圓上。

【0029】 藉由上述說明可知，本發明具有以下優點：

【0030】 1.本發明改善一般黏合劑利用物理性摻混製程可能因分散不均，造成膠體殘留於物品上之缺點；本發明利用化學改質的方法，使微囊表面帶有可與膠體結合之化學鍵，使得微囊均勻分布於膠體當中，透過施予剝離源使微囊中的膨脹氣體膨脹後，膠體中均勻分布的微囊即可平均地產生一拉拔力使本發明的黏性大幅下降，該被黏物即可完全自本發明上取下，且本發明不會殘留於該被黏物之表面。

【0031】 2.本發明透過施予剝離源，如熱、放射線等，即可將黏附於本發明上之被黏物輕易剝除，不會殘留於被黏物上，更不需使用具有腐蝕酸性或是鹼性藥劑移除被黏物，造成被黏物變質或斷裂等破壞，工業利用上非常方便。

【0032】 3.本發明未接觸剝離源時，具有優異的黏合力，可牢固的將黏附於其上的被黏物固定，以便該被黏物的加工裁切、清洗或是蝕刻等種種製程，後續透過施予剝離源即可輕易的將固定的被黏物剝除。

【0033】 4.既有利用物理性摻混的黏著劑，其微球與膠之間的分散性不良，很容易會殘留於被黏物上，造成被黏物的損壞等等缺點；本發明透過化學性鍵結方式，使微囊與膠體之間可均勻分散並緊密結合，施予剝離源後可乾淨剝離於被黏物的表面，不會殘留，大大降低生產不良率的成本負擔。

【符號說明】

【0034】

10 微囊

11 包覆層

13 膨脹氣體

20 膠體

30 基材

## 【發明申請專利範圍】

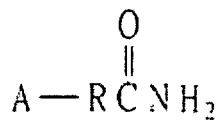
【第1項】一種微囊熱解膠之製造方法，其步驟包含：

將一微囊以水及醇類或水及酸類迴流，使該微囊表面帶腈基的式(1)未改質丙烯腈形成式(2)或式(3)表面帶醯基之丙烯腈；

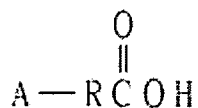
【化學式1】



【化學式2】



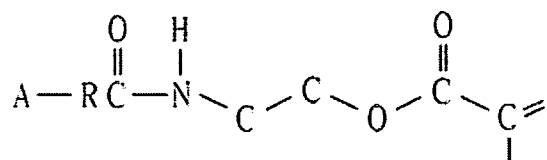
【化學式3】



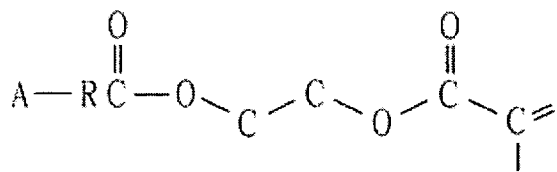
其中，式(1)~(3)中A表示該微囊，其包含一包覆層及該包覆層中之一膨脹氣體，該包覆層係丙烯腈，該膨脹氣體接觸一剝離源後使該微囊膨脹；

將式(2)或式(3)表面帶醯基之丙烯腈加入甲基丙烯酸酐乙酯，形成式(4)或式(5)表面帶未鍵結雙鍵之丙烯腈；

【化學式4】

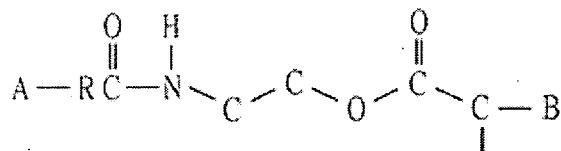


【化學式5】

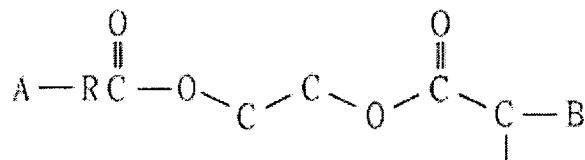


將式(4)或式(5)表面帶未鍵結雙鍵之丙烯酸腈與表面含活性基之一改質聚丙烯酸酯類膠體，形成式(7)或式(8)的微囊熱解膠；

【化學式7】



【化學式8】



其中，B為一丙烯酸酯類單體聚合後之該改質聚丙烯酸酯類膠體，該丙烯酸酯類單體是單官能基、雙官能基、三官能基或是多官能基之丙烯酸酯類單體，但不包含丙二醇甲醚丙烯酸酯單體，該微囊熱解膠中之該膨脹氣體接觸剝離源後使該微囊膨脹，降低該微囊熱解膠之黏性。

【第2項】如申請專利範圍第1項之微囊熱解膠之製造方法，該膨脹氣體為甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷或是辛烷；該改質聚丙烯酸酯類膠體表面含自由基或活性官能基；以及該丙烯酸酯類單體是烷氧化四氫呋喃丙烯酸酯、乙氧化壬基苯酚丙烯酸酯、烷氧化壬基苯酚丙烯酸酯、烷氧化丙烯酸月桂酯、烷氧化苯酚丙烯酸酯、2(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、單甲基丙烯酸金屬鹽、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸異

辛酯、丙烯酸十八烷基酯、端羥基的丙烯酸二己內酯、乙氧化壬基苯酚丙烯酸酯、乙氧化壬基苯酚甲基丙烯酸酯、丙氧化甲基丙烯酸烯丙酯、丙氧化新戊二醇二丙烯酸酯、烷氧化壬基苯酚丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯或是五丙烯酸酯。

【第3項】如申請專利範圍第1或2項之微囊熱解膠之製造方法，該剝離源是加熱或照射放射線。

【發明圖式】

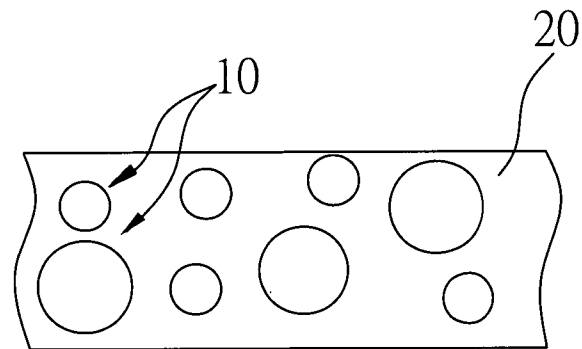


圖 1

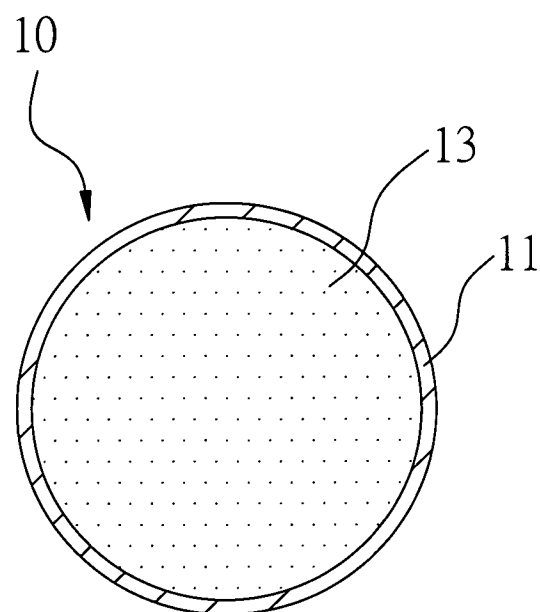


圖 2

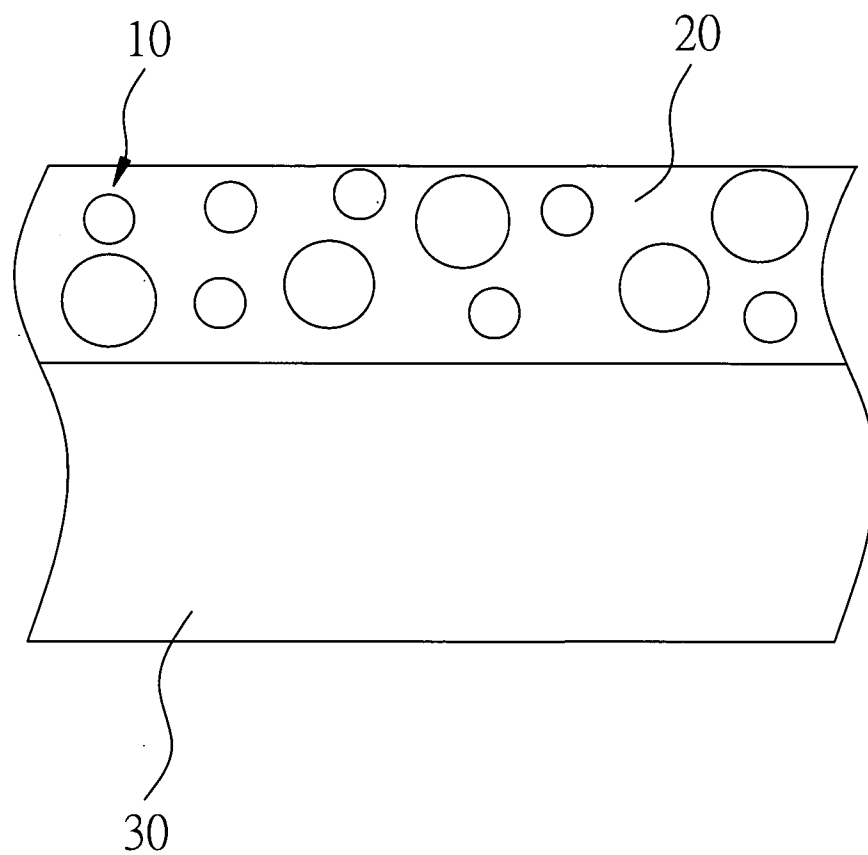


圖 3

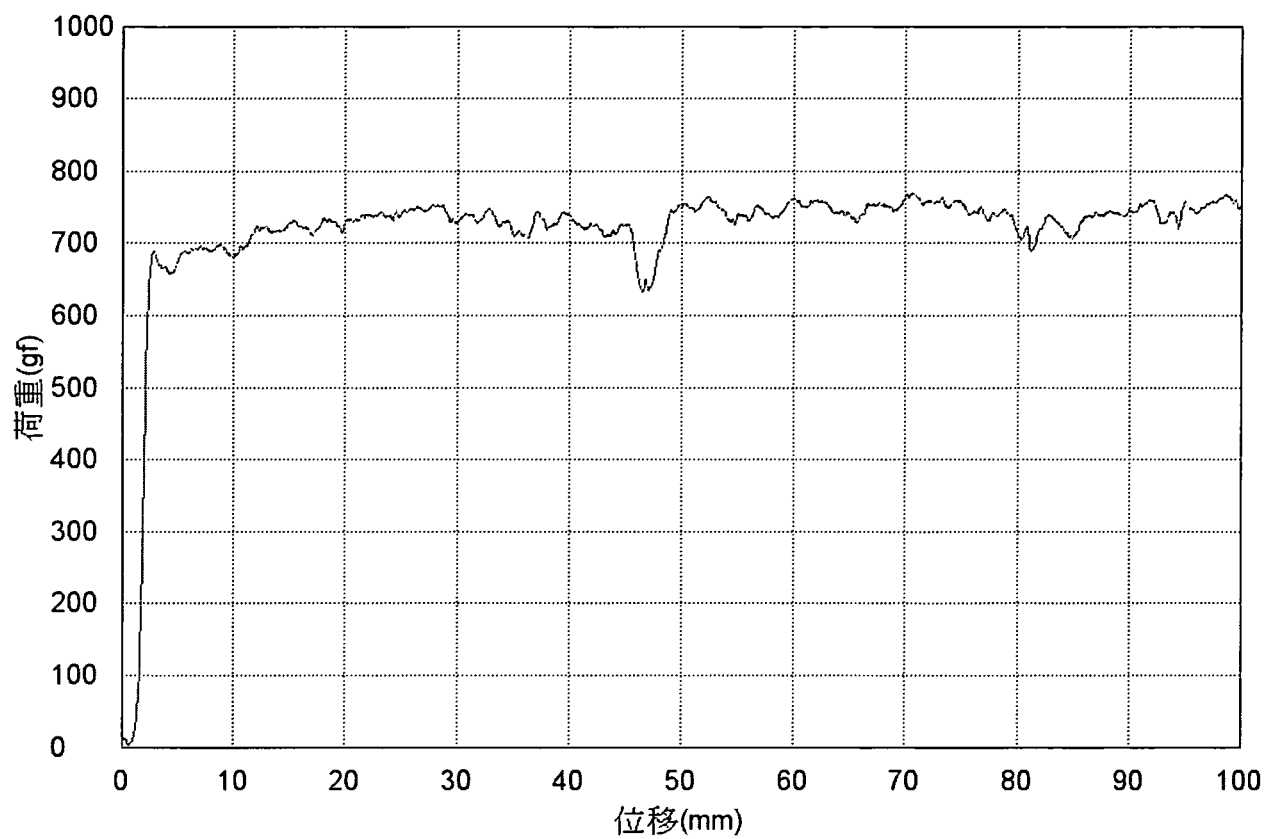


圖 4