

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6541775号
(P6541775)

(45) 発行日 令和1年7月10日(2019.7.10)

(24) 登録日 令和1年6月21日(2019.6.21)

(51) Int. Cl.		F I	
C09J	7/35	(2018.01)	C09J 7/35
C09J	7/29	(2018.01)	C09J 7/29
C09J	175/04	(2006.01)	C09J 175/04
C09J	4/06	(2006.01)	C09J 4/06
C09J	175/14	(2006.01)	C09J 175/14

請求項の数 19 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-515510 (P2017-515510)
(86) (22) 出願日	平成28年4月21日 (2016.4.21)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/062581
(87) 国際公開番号	W02016/175112
(87) 国際公開日	平成28年11月3日 (2016.11.3)
審査請求日	平成30年1月17日 (2018.1.17)
(31) 優先権主張番号	特願2015-93141 (P2015-93141)
(32) 優先日	平成27年4月30日 (2015.4.30)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町2 3番2 3号
(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
(74) 代理人	100131635 弁理士 有永 俊
(72) 発明者	小升 雄一朗 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内
(72) 発明者	藤本 泰史 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ワーク加工用粘着テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材の一方の面側に設けられる粘着剤層と備え、

前記粘着剤層が、ウレタン系樹脂(A)と、前記ウレタン系樹脂(A)に非反応で、かつ光重合性不飽和結合を有し、分子量が35,000以下であるエネルギー線硬化性化合物(B)とを含み、ワークの、凹凸がある面に貼付して用いられる、ワーク加工用粘着テープ。

【請求項 2】

前記エネルギー線硬化性化合物(B)が、(メタ)アクリレートモノマー(B1)、及びウレタン(メタ)アクリレート(B2)から選択される少なくとも1種である請求項1に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 3】

前記エネルギー線硬化性化合物(B)が、少なくとも(メタ)アクリレートモノマー(B1)を含むとともに、前記(メタ)アクリレートモノマー(B1)が、多価アルコールと、(メタ)アクリル酸の完全エステルである多官能(メタ)アクリル酸エステルである請求項2に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 4】

前記エネルギー線硬化性化合物(B)は、1分子中に(メタ)アクリロイル基を2官能以上有する請求項1~3のいずれか1項に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 5】

10

20

前記ウレタン系樹脂（A）が光重合性不飽和結合を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 6】

前記エネルギー線硬化性化合物（B）の配合量が、前記ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、1~4.7質量部である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 7】

前記粘着剤層が、少なくともウレタンポリマー（A'）と、前記エネルギー線硬化性化合物（B）と、架橋剤（C）とを含む粘着剤組成物から形成され、

前記ウレタン系樹脂（A）が、ウレタンポリマー（A'）を前記架橋剤（C）により架橋したものである請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のワーク加工用粘着テープ。

10

【請求項 8】

前記架橋剤（C）が、光重合性不飽和結合を含有する架橋剤（C1）を含む請求項 7 に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 9】

前記ウレタンポリマー（A'）と前記架橋剤（C）とをウレタン結合により結合している請求項 7 又は 8 に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 10】

前記粘着剤組成物における前記ウレタンポリマー（A'）の配合量が、30~85質量%である、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のワーク加工用粘着テープ。

20

【請求項 11】

前記粘着剤組成物が、光重合性不飽和結合と、前記架橋剤（C）と反応可能な反応性官能基とを有する化合物（D）をさらに含有する請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 12】

前記化合物（D）が、多価アルコールと、（メタ）アクリル酸の部分エステルである多官能（メタ）アクリル酸エステルである請求項 11 に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 13】

前記粘着剤層のエネルギー線照射後の破断応力が、2.5MPa以上である請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のワーク加工用粘着テープ。

30

【請求項 14】

前記基材及び前記粘着剤層の間に、中間層を有する請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 15】

前記中間層の厚さが、10~600µmである、請求項 14 に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 16】

前記中間層が、周波数1Hzで測定した50における損失正接が1.0以上である、請求項 14 又は 15 に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 17】

前記粘着剤層が、アクリル系粘着剤を含まない、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載のワーク加工用粘着テープ。

40

【請求項 18】

エネルギー線照射後の粘着力が、2000mN/25mm以下である請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のワーク加工用粘着テープ。

【請求項 19】

半導体ウエハ表面保護用粘着テープである請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載のワーク加工用粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、ワーク加工用粘着テープに関し、特に、バンプ付き半導体ウエハの表面を保護するために使用される半導体ウエハ表面保護用粘着テープに関する。

【背景技術】

【0002】

情報端末機器の薄型化、小型化、多機能化が急速に進む中、それらに搭載される半導体装置も同様に、薄型化、高密度化が求められており、半導体ウエハの薄型化も要望されている。従来、その要望に対応するために、半導体ウエハの裏面を研削して、薄型化することが行われている。また、近年、半導体ウエハは、高さ30～100 μm 程度のはんだ等からなるバンプがウエハ表面に形成されることがある。そのようなバンプ付き半導体ウエハが裏面研削される場合、バンプ部分を保護するために、バンプが形成されたウエハ表面には、表面保護シートが貼付されることがある。

10

【0003】

従来、表面保護シートとしては、25及び60における貯蔵弾性率を特定の範囲となるように調整した樹脂層を含むものが知られている(例えば、特許文献1参照)。この表面保護シートは、室温(25)における貯蔵弾性率と、高温(60)における貯蔵弾性率に落差のある樹脂層を設けることで、凹凸部分を有するウエハ表面に高温で貼り付けることによって、樹脂層を軟化させ、ウエハ表面の凹凸を吸収し、ウエハ表面の高低差を小さくしようとしている。

【0004】

また、表面保護シートとしては、密着性と剥離性を良好にするために、基材の上に所定の引張弾性率を有する2つの樹脂層を設け、この2つの樹脂層のうち、貼り付け面側の樹脂層が、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、およびポリエステル系エラストマーなどの熱可塑性エラストマーで形成したものが知られている(特許文献2参照)。

20

【0005】

さらに、表面保護シートとしては、基材の一方の面に、中間層、及び粘着剤層を設けた粘着テープも知られている。この粘着テープにおいては、凹凸吸収性を高めるために、中間層の25における貯蔵弾性率を30～1000kPa程度にするとともに、粘着剤層をエネルギー線硬化型粘着剤により形成することが知られている(例えば、特許文献3参照)。特許文献3のように、表面保護シートにエネルギー線硬化型粘着剤を使用すると、半導体ウエハへの貼り付け性、及び剥離性を良好にしやすくなる。なお、従来、表面保護シートにおいて使用されるエネルギー線硬化型粘着剤は、接着性が調整しやすく、また、バンプの埋め込み性を確保しやすいため、アクリル系のものが主に使用されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第4603578号公報

【特許文献2】特許第4918181号公報

【特許文献3】特許第4367769号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、近年、半導体装置の更なる高密度化、小型化に伴い、バンプ高さが高くなる傾向にあり、200 μm 以上の高さを有するものも検討されつつある。しかし、バンプ高さが高くて、高低差が大きい半導体ウエハに対しては、特許文献3に記載されるアクリル系の表面保護シートを使用すると、シート剥離時にバンプに粘着剤残渣(糊残り)が多数発生することがある。アクリル系のエネルギー線硬化型粘着剤は、凝集力や機械的強度が比較的低いためである。

一方で、例えば特許文献1、2では、表面保護シートの貼付面に、ポリウレタン系エラ

50

ストマー等のアクリル系粘着剤以外の材料を使用することが検討されている。しかし、特許文献 1、2 では、それら材料のエネルギー線硬化型粘着剤への適用が検討されているわけではなく、接着性、剥離性、及びバンプの埋め込み性を確保するには更なる改良が必要である。

【0008】

本発明は、以上の実情に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、半導体ウエハ等のワークへの粘着性、剥離性、及びバンプの埋め込み性に代表される、ワークの表面形状への粘着剤層の追従性を良好にしつつ、貼付されるワークが、表面形状が平坦でないものであっても、ワーク表面における糊残りが少ないワーク加工用粘着テープを提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、鋭意検討の結果、粘着剤としてウレタン系粘着剤を使用し、かつその組成を特定のものとするすることで上記課題が解決できることを見出し、以下の本発明を完成させた。本発明は、以下の(1)～(16)のワーク加工用粘着テープを提供する。

(1) 基材と、前記基材の一方の面側に設けられる粘着剤層と備え、

前記粘着剤層が、ウレタン系樹脂(A)と、前記ウレタン系樹脂(A)に非反応で、かつ光重合性不飽和結合を有し、分子量が35,000以下であるエネルギー線硬化性化合物(B)とを含むワーク加工用粘着テープ。

(2) 前記エネルギー線硬化性化合物(B)が、(メタ)アクリレートモノマー(B1)、及びウレタン(メタ)アクリレート(B2)から選択される少なくとも1種である上記(1)に記載のワーク加工用粘着テープ。

20

(3) 前記エネルギー線硬化性化合物(B)が、少なくとも(メタ)アクリレートモノマー(B1)を含むとともに、前記(メタ)アクリレートモノマー(B1)が、多価アルコールと、(メタ)アクリル酸の完全エステルである多官能(メタ)アクリル酸エステルである上記(2)に記載のワーク加工用粘着テープ。

(4) 前記エネルギー線硬化性化合物(B)は、1分子中に(メタ)アクリロイル基を2官能以上有する上記(1)～(3)のいずれかに記載のワーク加工用粘着テープ。

(5) 前記ウレタン系樹脂(A)が光重合性不飽和結合を有する上記(1)～(4)のいずれかに記載のワーク加工用粘着テープ。

30

(6) 前記粘着剤層が、少なくともウレタンポリマー(A')と、前記エネルギー線硬化性化合物(B)と、架橋剤(C)とを含む粘着剤組成物から形成され、

前記ウレタン系樹脂(A)が、ウレタンポリマー(A')を前記架橋剤(C)により架橋したものである上記(1)～(5)のいずれかに記載のワーク加工用粘着テープ。

(7) 前記架橋剤(C)が、光重合性不飽和結合を含有する架橋剤(C1)を含む上記(6)に記載のワーク加工用粘着テープ。

(8) 前記ウレタンポリマー(A')と前記架橋剤(C)とをウレタン結合により結合している上記(6)又は(7)に記載のワーク加工用粘着テープ。

(9) 前記粘着剤組成物が、光重合性不飽和結合と、前記架橋剤(C)と反応可能な反応性官能基とを有する化合物(D)をさらに含有する上記(6)～(8)のいずれかに記載のワーク加工用粘着テープ。

40

(10) 前記化合物(D)が、多価アルコールと、(メタ)アクリル酸の部分エステルである多官能(メタ)アクリル酸エステルである上記(9)に記載のワーク加工用粘着テープ。

(11) 前記粘着剤層のエネルギー線照射後の破断応力が、2.5MPa以上である上記(1)～(10)のいずれかに記載のワーク加工用粘着テープ。

(12) 前記基材及び前記粘着剤層の間に、中間層を有する上記(1)～(11)のいずれかに記載のワーク加工用粘着テープ。

(13) 前記中間層の厚さが、10～600μmである、上記(12)に記載のワーク加工用粘着テープ。

50

(14) 前記中間層が、周波数1Hzで測定した50における損失正接が1.0以上である上記(12)又は(13)に記載のワーク加工用粘着テープ。

(15) エネルギー線照射後の粘着力が、2000mN/25mm以下である上記(1)~(14)のいずれかに記載のワーク加工用粘着テープ。

(16) 半導体ウエハ表面保護用粘着テープである上記(1)~(15)のいずれかに記載のワーク加工用粘着テープ。

【発明の効果】

【0010】

本発明では、粘着性、剥離性、及びワークの表面形状への粘着剤層の追従性を良好にしつつ、ワーク表面における糊残りが少ないワーク加工用粘着テープを提供することが可能である。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の記載において、「重量平均分子量(Mw)」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定されるポリスチレン換算の値であり、具体的には実施例に記載の方法に基づいて測定した値である。

また、本明細書中の記載において、例えば「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」の双方を示す語として用いており、他の類似用語についても同様である。

【0012】

20

以下、実施形態を用いて本発明を説明する。

本発明のワーク加工用粘着テープ(以下、単に“粘着テープ”ともいう)は、基材と、基材の一方の面側に設けられた粘着剤層とを備えるものである。また、粘着テープは、この基材と、粘着剤層の間に中間層を有していてもよい。粘着テープは、以上のように2層又は3層から構成されてもよいし、さらに他の層が設けられてもよい。例えば、粘着剤層の上に、さらに剥離材を設けてもよい。

以下、粘着テープを構成する各部材について詳細に説明する。

【0013】

<基材>

粘着テープに使用される基材は、特に限定はされないが、樹脂フィルムであることが好ましい。樹脂フィルムは、紙や不織布と比べて塵芥発生が少ないために電子部品の加工部材に好適であり、入手が容易であるため好ましい。基材は、1つの樹脂フィルムからなる単層フィルムであってもよく、複数の樹脂フィルムを積層した複層フィルムであってもよい。

30

基材として用いられる樹脂フィルムとしては、例えば、ポリオレフィン系フィルム、ハロゲン化ビニル重合体系フィルム、アクリル樹脂系フィルム、ゴム系フィルム、セルロース系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリフェニレンサルファイド系フィルム、シクロオレフィンポリマー系フィルム等が挙げられる。

これらの中でも、ウエハを極薄にまで研削する際にウエハを安定して保持できるという観点、並びに厚みの精度が高いフィルムであるとの観点から、ポリエステル系フィルムが好ましく、ポリエステル系フィルムの中でも、入手が容易で、厚み精度が高いとの観点から、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

40

また、基材の厚みは、特に限定されないが、好ましくは10~200µm、より好ましくは25~150µmである。

【0014】

なお、基材の粘着剤層又は中間層に対する接着性を向上させる観点から、樹脂フィルムの表面に更に易接着層又は粘着剤層を積層した基材を用いてもよい。更に、本発明で用いる基材には、本発明の効果を損なわない範囲において、フィラー、着色剤、帯電防止剤、酸化防止剤、有機滑剤、触媒等を含有させてもよい。また、基材は、透明なものであって

50

も、所望により着色されていてもよいが、粘着剤層を硬化するのに十分な程度にエネルギー線を透過するものが好ましい。

【0015】

<中間層>

本発明の粘着テープでは、基材の一方の面に、中間層が設けられていてもよい。本発明の粘着テープは、中間層を有することで、ワークにバンプが設けられているなど、ワーク表面の凹凸の高低差が大きい場合であっても、凸部が粘着剤層及び中間層に埋め込まれ、それにより、粘着テープのワークに貼付されている面とは逆側の面を平坦に保つことが容易となる。本発明で用いる中間層は、周波数1 Hzで測定した50における損失正接(tan) (以下、単に「損失正接」ともいう)が1.0以上となることが好ましい。 10

中間層の損失正接が、このような値であると、ワーク加工用粘着テープをバンプ付きウエハ等の凹凸のあるワークに貼付する際、中間層が十分に變形し、容易に凹凸に追従できる。中間層がバンプ等の凹凸を十分に吸収して、例えばバンプ付きウエハの表面に対する良好な貼付状態を得る観点から、中間層の損失正接は、より好ましくは1.5以上、更に好ましくは1.65以上、より更に好ましくは1.8以上である。

また、中間層の加熱時の流動性を適切な範囲に調整する観点から、中間層の損失正接は、好ましくは5.0以下、より好ましくは4.0以下である。

なお、上記した中間層の損失正接は、より具体的には、後述する実施例に記載した方法に基づいて測定した値である。

【0016】

また、中間層の厚さは、粘着テープが貼付される被着面の状態に応じて適宜調整することができるが、比較的高さの高いバンプも吸収することが可能となる観点から、好ましくは10~600 μm、より好ましくは25~550 μm、更に好ましくは35~500 μmである。 20

【0017】

中間層は、中間層用樹脂組成物より形成されたものである。また、中間層用樹脂組成物は、ウレタン(メタ)アクリレートを含むことが好ましい。

(ウレタン(メタ)アクリレート(X))

ウレタン(メタ)アクリレート(X)は、少なくとも(メタ)アクリロイル基及びウレタン結合を有する化合物であり、エネルギー線照射により重合する性質を有するものである。なお、エネルギー線とは、電磁波または荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するものであり、紫外線などの活性光または電子線などを指す。 30

ウレタン(メタ)アクリレート(X)中の(メタ)アクリロイル基数は、単官能、2官能、もしくは3官能以上でもよいが、損失正接を1.0以上としやすくするために、中間層用樹脂組成物が単官能ウレタン(メタ)アクリレートを含むことが好ましい。単官能ウレタン(メタ)アクリレートは、重合構造において3次元網目構造の形成に関与しないため、中間層に3次元網目構造が形成されにくくなり、損失正接を高めやすくなるためである。

【0018】

中間層用樹脂組成物に用いられるウレタン(メタ)アクリレート(X)としては、例えば、ポリオール化合物と、ポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマーに、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得ることができる。ウレタン(メタ)アクリレート(X)は、1種又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。 40

【0019】

{ポリオール化合物}

ポリオール化合物は、ヒドロキシ基を2つ以上有する化合物であれば特に制限されない。

具体的なポリオール化合物としては、例えば、アルキレンジオール、ポリエーテル型ポリオール、ポリエステル型ポリオール、ポリカーボネート型ポリオール等が挙げられる。 50

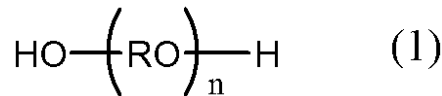
これらの中でも、ポリエーテル型ポリオールが好ましい。

なお、ポリオール化合物としては、2官能のジオール、3官能のトリオール、4官能以上のポリオールのいずれであってもよいが、入手の容易性、汎用性、反応性等の観点から、2官能のジオールが好ましく、ポリエーテル型ジオールがより好ましい。

【0020】

ポリエーテル型ジオールは、下記式(1)で表される化合物が好ましい。

【化1】



10

【0021】

上記式(1)中、Rは、2価の炭化水素基であるが、アルキレン基が好ましく、炭素数1~6のアルキレン基がより好ましい。炭素数1~6のアルキレン基の中でも、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基が好ましく、プロピレン基、テトラメチレン基がより好ましい。

また、nは、アルキレンオキサイドの繰り返し単位数であり、好ましくは10~250、より好ましくは25~205、更に好ましくは40~185である。nが上記範囲であれば、得られるウレタン(メタ)アクリレートのウレタン結合濃度を適度にし、損失正接が上記要件を満たすように中間層を調製することが容易となる。

上記式(1)で表される化合物の中でも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールが好ましく、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールがより好ましい。

20

ポリエーテル型ジオールとポリイソシアネート化合物との反応により、エーテル結合部〔-(R-O)-n-〕が導入された末端イソシアネートウレタンプレポリマーを生成する。このようなポリエーテル型ジオールを用いることで、ウレタン(メタ)アクリレートは、ポリエーテル型ジオールから誘導される構成単位を含有する。

【0022】

ポリエステル型ポリオールはポリオール成分と多塩基酸成分を重縮合させることにより得られる。ポリオール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレングリコールまたはプロピレングリコール付加物等の公知の各種グリコール類などが挙げられる。

30

ポリエステル型ポリオールの製造に用いられる多塩基酸成分としては、一般にポリエステルの多塩基酸成分として知られている化合物を使用することができる。

具体的な多塩基酸成分としては、例えば、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、シュウ酸、フマル酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の二塩基酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の二塩基酸や、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多塩基酸等の芳香族多塩基酸、これらに対応する無水物やその誘導体及びダイマー酸、水添ダイマー酸等が挙げられる。これらの中でも、適度な硬度を有する塗膜を形成する観点から、芳香族多塩基酸が好ましい。ポリエステル型ポリオールの製造するためのエステル化反応には、必要に応じて各種公知の触媒を使用してもよい。

40

ポリカーボネート型ポリオールとしては、特に限定されず、例えば、前述したグリコール類とアルキレンカーボネートとの反応物等が挙げられる。

【0023】

ポリオール化合物の水酸基価から算出した数平均分子量としては、好ましくは1,000

50

0 ~ 10, 000、より好ましくは2, 000 ~ 9, 000、更に好ましくは3, 000 ~ 7, 000である。当該数平均分子量が1, 000以上であれば、過剰な量のウレタン結合の生成に起因して中間層の粘弾性特性の制御が困難となるという事態が回避されるため好ましい。一方、当該数平均分子量が10, 000以下であれば、得られる中間層が過度に軟化することを防ぐことができるため好ましい。

なお、ポリオール化合物の水酸基価から算出した数平均分子量は、〔ポリオール官能基数〕×56.11×1000/〔水酸基価(単位: mg KOH/g)〕から算出された値である。

【0024】

〔ポリイソシアネート化合物〕

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、
、'-ジイソシアネートジメチルシクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート類；4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、テトラメチレンキシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類等が挙げられる。

これらの中でも、取り扱い性の観点から、イソホロンジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートが好ましい。

【0025】

{(メタ)アクリロイル基を有する化合物}

(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートが挙げられる。ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートとしては、少なくとも1分子中にヒドロキシ基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物であれば、特に限定されない。

具体的なヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシシクロオクチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシ基含有(メタ)アクリルアミド；ビニルアルコール、ビニルフェノール、ビスフェノールAのジグリシジルエステルに(メタ)アクリル酸を反応させて得られる反応物等が挙げられる。

これらの中でも、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0026】

このようにして得られる中間層用樹脂組成物用のウレタン(メタ)アクリレート(X)の重量平均分子量は、好ましくは1, 000 ~ 100, 000、より好ましくは3, 000 ~ 80, 000、更に好ましくは5, 000 ~ 65, 000である。当該重量平均分子量が1, 000以上であれば、ウレタン(メタ)アクリレートと後述する重合性単量体との重合物において、ウレタン(メタ)アクリレート由来の構造同士の分子間力に起因して、中間層に適度な硬さが付与されるため好ましい。

中間層用樹脂組成物中のウレタン(メタ)アクリレート(X)の配合量は、組成物全量基準で、好ましくは20 ~ 70質量%、より好ましくは25 ~ 60質量%、更に好ましくは30 ~ 50質量%、より更に好ましくは33 ~ 47質量%である。ウレタン(メタ)アクリレートの配合量がこのような範囲にあれば、損失正接が高い中間層を形成しやすくな

10

20

30

40

50

る。

【0027】

中間層用樹脂組成物は、上記ウレタン(メタ)アクリレート(X)に加えて、例えば、チオール基含有化合物(Y)又は重合性単量体(Z)をさらに含有するが、これらの両方を含有することが好ましい。

(チオール基含有化合物(Y))

チオール基含有化合物(Y)としては、分子中に少なくとも1つのチオール基を有する化合物であれば、特に制限されないが、損失正接を高くしやすくする観点から、多官能のチオール基含有化合物が好ましく、4官能のチオール基含有化合物がより好ましい。

具体的なチオール基含有化合物(Y)としては、例えば、ノニルメルカプタン、1-ドデカンチオール、1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール、1,2,3-プロパントリチオール、テトラエチレングリコール-ビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグルコレート、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス[(3-メルカプトプロピオニロキシ)-エチル]-イソシアヌレート、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン等が挙げられる。

なお、これらのチオール基含有化合物(Y)は、1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】

チオール基含有化合物(Y)の分子量は、好ましくは200~3,000、より好ましくは300~2,000である。当該分子量が上記範囲であれば、ウレタン(メタ)アクリレート(X)との相溶性が良好となり、製膜性を良好にすることができる。

チオール基含有化合物(Y)の配合量は、ウレタン(メタ)アクリレート(X)及び後述する重合性単量体(Z)の合計100質量部に対して、好ましくは1.0~4.9質量部、より好ましくは1.5~4.8質量部である。

当該配合量が1.0質量部以上であれば、損失正接が高い中間層を形成しやすくなり、パンブ吸収性を向上させることができる。一方、当該配合量が4.9質量部以下であれば、ロール状に巻き取った際の中間層の浸み出し等を抑制することができる。

【0029】

(重合性単量体(Z))

本発明で用いる中間層用樹脂組成物には、製膜性を向上させる観点から、更に、重合性単量体(Z)を含むことが好ましい。重合性単量体(Z)は、上記のウレタン(メタ)アクリレート(X)以外の重合性化合物であって、エネルギー線の照射により他の成分と重合可能な化合物である。ただし、重合性単量体(Z)とは、樹脂成分を除くものを意味する。重合性単量体(Z)は、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましい。

なお、本明細書において、「樹脂成分」とは、構造中に繰り返し構造を有するオリゴマー又は高分子量体を指し、重量平均分子量が1,000以上の化合物をいう。

【0030】

重合性単量体(Z)としては、例えば、炭素数1~30のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、水酸基、アミド基、アミノ基、エポキシ基等の官能基を有する(メタ)アクリレート、脂環式構造を有する(メタ)アクリレート、芳香族構造を有する(メタ)アクリレート、複素環式構造を有する(メタ)アクリレート、スチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アリルグリシジルエーテル等のビニル化合物等が挙げられる。

【0031】

炭素数1～30のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0032】

官能基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールプロパン(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有化合物；第1級アミノ基含有(メタ)アクリレート、第2級アミノ基含有(メタ)アクリレート、第3級アミノ基含有(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0033】

脂環式構造を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシ(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アダマンタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

芳香族構造を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、フェニルヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

複素環式構造を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0034】

これらの中でも、上記ウレタン(メタ)アクリレート(X)との相溶性の観点からは、比較的高い基を有するものが好ましく、より具体的には、脂環式構造を有する(メタ)アクリレート、芳香族構造を有する(メタ)アクリレート、複素環式構造を有する(メタ)アクリレートが好ましく、脂環式構造を有する(メタ)アクリレートがより好ましい。また、損失正接を1.0以上にしやすくする観点から、重合性単量体として、官能基を有する(メタ)アクリレート及び脂環式構造を有する(メタ)アクリレートを含むことが好ましく、水酸基含有(メタ)アクリレート及びイソボルニル(メタ)アクリレートを含むことがより好ましい。

40

【0035】

中間層用樹脂組成物中の脂環式構造を有する(メタ)アクリレートの配合量は、上記観点から、組成物全量基準で、好ましくは32～53質量%、より好ましくは35～51質量%、更に好ましくは37～48質量%、より更に好ましくは40～47質量%である。

また、中間層用樹脂組成物中に含まれる重合性単量体(Z)の全量に対する、脂環式構造を有する(メタ)アクリレートの配合量は、上記観点から、好ましくは52～87質量%、より好ましくは55～85質量%、更に好ましくは60～80質量%、より更に好ましくは65～77質量%である。脂環式構造を有する(メタ)アクリレートの配合量がこのような範囲であると、損失正接を1.0以上にしやすくなる。

50

【0036】

また、中間層用樹脂組成物中の重合性単量体（Z）の配合量は、好ましくは30～80質量%、より好ましくは40～75質量%、更に好ましくは50～70質量%、より更に好ましくは53～67質量%である。重合性単量体（Z）の配合量がこのような範囲にあれば、中間層中における重合性単量体（Z）が重合してなる部分の運動性が高いために、中間層が柔軟となる傾向があり、損失正接が上記要件を満たす中間層を形成することがより容易となる。

また、同様の観点から、中間層用樹脂組成物中のウレタン（メタ）アクリレート（X）と重合性単量体（Z）との質量比〔ウレタン（メタ）アクリレート／重合性単量体〕は、好ましくは20／80～60／40、より好ましくは30／70～50／50、更に好ましくは35／65～45／55である。

10

【0037】

（エネルギー線重合開始剤（R））

中間層用樹脂組成物は、更にエネルギー線重合開始剤（R）を含むことが好ましい。エネルギー線重合開始剤（R）を含有することで、中間層用樹脂組成物を紫外線等のエネルギー線により容易に硬化することが可能になる。エネルギー線重合開始剤（R）は、一般的に、「光重合開始剤」ともいうため、本明細書では、以下、単に「光重合開始剤」ともいう。

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン化合物、アセトフェノン化合物、アシルフォスフィノキサイド化合物、チタノセン化合物、チオキサントン化合物、パーオキサイド化合物等の光重合開始剤、アミンやキノン等の光増感剤等が挙げられ、より具体的には、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等が挙げられる。

20

これらの光重合開始剤は、1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

光重合開始剤の配合量は、ウレタン（メタ）アクリレート及び重合性単量体の合計100質量部に対して、好ましくは0.05～15質量部、より好ましくは0.1～10質量部、更に好ましくは0.3～5質量部である。

【0038】

（その他の添加剤）

中間層用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の添加剤を含有してもよい。その他の添加剤としては、例えば、架橋剤、酸化防止剤、軟化剤（可塑剤）、充填剤、防錆剤、顔料、染料等が挙げられる。これらの添加剤を配合する場合、その他の添加剤の配合量は、ウレタン（メタ）アクリレート及び重合性単量体の合計100質量部に対して、好ましくは0.01～6質量部、より好ましくは0.1～3質量部である。

30

なお、中間層用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、ウレタン（メタ）アクリレートに加えて、ウレタン（メタ）アクリレート以外の樹脂成分を含有してもよいが、樹脂成分としてウレタン（メタ）アクリレートのみを含有することが好ましい。

中間層用樹脂組成物中に含まれるウレタン（メタ）アクリレート以外の樹脂成分の含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下、より更に好ましくは0質量%である。

40

【0039】

また、中間層は、ウレタン（メタ）アクリレート（X）の代わりに、他の樹脂成分を含む中間層用樹脂組成物により形成されてもよい。例えば、中間層は、非反応性のウレタンポリマー又はオリゴマーと、重合性単量体とを含む硬化性組成物や、エチレン-オレフィン共重合体を含む組成物を用いて形成してもよい。非反応性のウレタンポリマー又はオリゴマーは、公知のものを用いればよく、重合性単量体としては、上述したのと同じものを用いることができる。このような硬化性組成物は、上述したエネルギー線重合開始剤を含有していてもよい。

50

【0040】

エチレン - α -オレフィン共重合体は、エチレンと α -オレフィンモノマーとを重合して得られる。 α -オレフィンモノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、2,2-ジメチル-1-ブテン、2-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、3-メチル-1-ヘキセン、2,2-ジメチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、2,3-ジメチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、2,2,3-トリメチル-1-ブテン、1-オクテン、2,2,4-トリメチル-1-オクテンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンモノマーは単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

また、エチレン - α -オレフィン共重合体は、エチレンと α -オレフィンモノマーと他のモノマーとを重合したものであってもよい。他のモノマー成分としては、例えば、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルケトン等のビニル化合物；アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-n-プロピル等の不飽和カルボン酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド等が挙げられる。これらモノマーは単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0041】

<粘着剤層>

20

粘着剤層は、基材の上に設けられ、また、中間層が設けられる場合には、その中間層の上に設けられるものである。本発明の粘着剤層は、少なくともウレタン系樹脂(A)と、ウレタン系樹脂(A)と非反応で、かつ分子量が35,000以下であるエネルギー線硬化性化合物(B)とを含む。

本発明では、粘着剤層が、ウレタン系樹脂(A)を含有することで、粘着剤層の凝集力及び機械的強度が高くなるため、エネルギー線硬化後に粘着テープをワークから剥離する際、バンプ等のワーク表面に糊残りが生じにくくなる。また、少なくともエネルギー線硬化性化合物(B)を含有することで、粘着剤層はエネルギー線硬化性を有するものとなる。そのため、粘着テープをワークから剥離する際の剥離性能が良好になる。さらに、エネルギー線硬化性化合物(B)が非反応であることで、後述するように、粘着剤層の貯蔵弾性率が低くなり、ワーク表面の凹凸への追従性を確保しやすくなる。

30

【0042】

粘着剤層は、エネルギー線照射後の破断応力が2.5MPa以上であることが好ましい。破断応力が2.5MPa以上となると機械的強度が十分な値となり、上記した糊残りを低減しやすくなる。また、糊残りを抑えつつ、突起の埋め込み性、粘着剤層の接着性及び剥離性を向上させやすい点から上記破断応力は、好ましくは2.8~30MPa、より好ましくは3.0~25MPaである。なお、破断応力は、後述する実施例に記載の方法で測定したものである。

なお、破断応力は、ウレタン系樹脂(A)の種類を変更することで調整することが可能である。また、後述する光重合性不飽和結合の量によっても調整可能であり、粘着剤層に含有される光重合性不飽和結合の量を多くすると破断応力は大きくなり、少なくすると破断応力が小さくなる傾向にある。同様に、後述する架橋剤成分の量によっても調整可能であり、架橋剤成分の量を多くすると破断応力は大きくなり、少なくすると破断応力が小さくなる傾向にある。

40

【0043】

粘着剤層は、エネルギー線硬化性であるため、エネルギー線照射前においては、比較的軟質にすることができ、粘着剤層がワーク表面に形成された凹凸に追従しやすくなる。また、粘着テープは、エネルギー線が照射され硬化することで粘着力が低下して、ワークから剥離しやすくなる。

粘着テープの剥離時の糊残りを抑制する観点から、粘着テープのエネルギー線照射後の

50

粘着力は、2000 mN / 25 mm以下であることが好ましい。特に、中間層を有する本発明の粘着テープを、表面に bumps 等の大きな突起（例えば、高さ200 μm以上）があるワークに貼付する場合には、通常、突起がワーク表面に貼付された粘着テープの中間層によって吸収された状態である。そのため、そこから粘着テープを剥離すると糊残りが発生しやすいが、粘着力を2000 mN / 25 mm以下とすることで、そのような糊残りの発生を防止しやすくなる。粘着テープのエネルギー線照射後の粘着力は、好ましくは50 ~ 1750 mN / 25 mm、より好ましくは100 ~ 1500 nN / 25 mmである。

【0044】

また、粘着テープのエネルギー線照射前の粘着力は、例えば2000 mN / 25 mmより大きくなるものであるが、好ましくは3000 ~ 30000 mN / 25 mm、より好ましくは3500 ~ 9000 mN / mである。エネルギー線照射前の粘着力がこのような範囲であると、ワーク表面への接着性が良好となり、ワークの保護性能が良好となる。

10

なお、粘着テープの粘着力は、粘着テープの粘着剤層面をシリコンミラーウエハに貼付して、23 の環境下、剥離角度180°、剥離速度300 mm / 分で剥離したときに測定されるものであり、具体的には後述する実施例に記載の方法で測定されるものである。

粘着力は、ウレタン系樹脂（A）やエネルギー線硬化性化合物（B）の種類等を変更することで調整することが可能である。また、エネルギー線照射後の粘着力は、後述する光重合性不飽和結合の量によっても調整可能であり、粘着剤組成物に含有される光重合性不飽和結合の量を多くすると低くなり、少なくすると高くなる傾向にある。さらに、エネルギー線照射後の粘着力は、後述するように光重合性不飽和結合を含有する架橋剤（C1）や化合物（D）を配合することでも低くしやすくなる。

20

【0045】

（ウレタン系樹脂（A））

ウレタン系樹脂（A）は、ウレタン結合及び尿素結合の少なくとも一方を含有する重合体である。また、本発明の粘着剤層は、少なくともウレタンポリマー（A'）と、エネルギー線硬化性化合物（B）とを含むウレタン系粘着剤組成物（以下、単に「粘着剤組成物」ともいう）から形成されるものであり、ウレタン系樹脂（A）は、少なくとも主剤であるウレタンポリマー（A'）から構成される。また、ウレタン系粘着剤組成物には、必要に応じて、架橋剤（C）、化合物（D）等がさらに含まれる。

【0046】

ウレタン系樹脂（A）は、架橋剤（C）により架橋されたものであってもよい。また、上記のようにウレタン系粘着剤組成物は、架橋剤（C）以外にも、化合物（D）等のように、ウレタンポリマー（A'）に直接又は間接的に結合して、粘着剤層において一体としてウレタン系樹脂（A）を構成する化合物を含有していてもよい。

30

なお、架橋剤（C）及び化合物（D）のように、ウレタンポリマー（A'）に直接又は間接的に結合して、ウレタンポリマー（A'）とともに、粘着剤層において一体としてウレタン系樹脂（A）を構成する化合物を総称して“主剤反応性化合物”という。

本発明において、ウレタンポリマー（A'）の配合量は、粘着剤層の粘着性を確保しつつ、後述する成分（B）～（E）を適切な量配合するために、粘着剤組成物全量に対して、好ましくは30 ~ 85 質量%、より好ましくは35 ~ 80 質量%、さらに好ましくは37 ~ 77 質量%である。また、主剤反応性化合物とウレタンポリマー（A'）の配合量合計は、粘着剤組成物全量に対して、好ましくは40 ~ 95 質量%、より好ましくは45 ~ 94 質量%、さらに好ましくは50 ~ 93 質量%である。

40

【0047】

ウレタン系樹脂（A）は、光重合性不飽和結合を有することが好ましい。ウレタン系樹脂（A）が光重合性不飽和結合を有すると、ワーク加工用粘着テープの粘着剤層において、ウレタン系樹脂（A）と、エネルギー線硬化性化合物（B）のいずれもが、光重合性不飽和結合を有することになる。このため、粘着剤層にエネルギー線を照射することにより、重合反応によってウレタン系樹脂（A）とエネルギー線硬化性化合物（B）の間に結合が形成され、エネルギー線照射後の粘着テープの粘着力をより低減させやすくなり、粘着

50

テープをワークから剥離する際の剥離性が良好になる。さらには、粘着テープをワークから剥離した際に生じる糊残りをより一層低減することが可能になる。また、エネルギー線照射による粘着剤層の硬化を、エネルギー線硬化性化合物（B）のみで生じさせる場合と比べて、エネルギー線照射後の粘着剤層の強度が高くなる傾向があり、糊残りの発生の抑制がより容易である。

【0048】

ウレタン系樹脂（A）に光重合性不飽和結合を導入する方法は特に限定されない。例えば、光重合性不飽和結合導入前のウレタンポリマー（A'）が水酸基を有する場合には、水酸基と反応可能な官能基と、（メタ）アクリロイル基等の光重合性不飽和結合を含む官能基とを有する化合物を、上記水酸基に反応させて、光重合性不飽和結合を導入することが可能である。上記水酸基と反応可能な官能基と光重合性不飽和結合を含む官能基を有する化合物としては、例えば、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。このような化合物は、ウレタンポリマー（A'）に予め反応させておいてもよいし、粘着剤層に含有させておいて、粘着剤層形成時にウレタンポリマー（A'）に反応させてもよい。

10

また、後述するように、架橋剤（C）として、光重合性不飽和結合を有する架橋剤（C1）を用いてウレタンポリマー（A'）を架橋することにより、ウレタン系樹脂（A）に光重合性不飽和結合を導入してもよい。さらに、後述する化合物（D）により、ウレタン系樹脂（A）に光重合性不飽和結合を導入してもよい。

【0049】

20

<ウレタンポリマー（A'）>

ウレタンポリマー（A'）は、ウレタン結合及び尿素結合の少なくとも一方を含有するものが挙げられ、具体的には、ポリオール及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られる末端に水酸基を有するポリウレタンポリオールが挙げられる。また、ウレタンポリマー（A'）は、ポリオール及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られ、末端がイソシアネートであるウレタンポリマーを用いてもよい。

【0050】

ウレタンポリマー（A'）に使用されるポリオールとしては、ポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオールが挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては公知のポリエステルポリオールが用いられる。ポリエステルポリオールは、酸成分と、グリコール成分及びポリオール成分の少なくとも一方とのエステルであり、酸成分としてはテレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等が挙げられる。また、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオールが挙げられ、ポリオール成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

30

その他、ポリカプロラクトン、ポリ（ ϵ -メチル- ϵ -バレロラクトン）、ポリバレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール等でもよい。

40

【0051】

また、ポリエーテルポリオールとしては公知のポリエーテルポリオールが用いられる。例えば、水、プロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールを開始剤として用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオール、具体的にはポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の官能基数が2以上のものが用いられる。

【0052】

50

ポリイソシアネート化合物としては公知の芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。芳香族ポリイソシアネートとしては1, 3 - フェレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルジイソシアネート、1, 4 - フェレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、4, 4' - トルイジンジイソシアネート、2, 4, 6 - トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5 - トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4', 4'' - トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。

【0053】

脂肪族ポリイソシアネートとしてはトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、2, 3 - ブチレンジイソシアネート、1, 3 - ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0054】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、' - ジイソシアネート - 1, 3 - ジメチルベンゼン、' - ジイソシアネート - 1, 4 - ジメチルベンゼン、' - ジイソシアネート - 1, 4 - ジエチルベンゼン、1, 4 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 3 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0055】

脂環族ポリイソシアネートとしては3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2, 6 - シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 4 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等を挙げることができる。

また、上記ポリイソシアネート化合物は、上記ポリイソシアネート化合物のトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュレット体、イソシアヌレート環を有する3

量体等と併用することができる。
ポリイソシアネート化合物としては、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)等が好ましい。

【0056】

また、ポリウレタンポリオールは、ポリオールと多官能イソシアネートに加えて、エチレンジアミン、N - アミノエチルエタノールアミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミンをさらに反応させたものであってもよい。さらに、ポリオールとしては、上記したポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールに加えて、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等を使用してもよい。

なお、ポリオール及びポリイソシアネート化合物との反応は、通常、3級アミン系化合物、有機金属系化合物等の触媒の存在下で行われるものである。

【0057】

ウレタンポリマー(A')としては、上記したものに限定されず、例えば、マイケル付加型ウレタンポリマーであってもよい。

マイケル付加型ウレタンポリマーとしては、例えば次の(1)や(2)のようなものが挙げられる。

(1) 上記ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる、末端にイソ

10

20

30

40

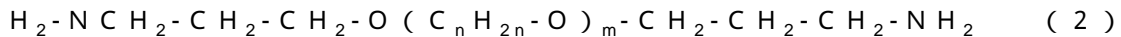
50

シアネート基(-NCO)を有するウレタンポリマーに、ポリアミンと不飽和化合物とをマイケル付加反応させてなるアミノ化合物を反応させてなるもの、

(2) 上記ポリオール、ポリイソシアネート化合物に加えて、ポリアミンを反応させて得られ、末端に一級または二級のアミノ基を有するポリウレタンウレアに、不飽和化合物をマイケル付加反応させてなるもの。

【0058】

マイケル付加型ウレタンポリマーにおいて使用されるポリアミンとしては、公知のものを使用することができ、具体的には、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン、トリアミノプロパン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン等の脂肪族ポリアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミン等の脂環式ポリアミン、及びフェニレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。さらには、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)プロピレンジアミン、(2-ヒドロキシエチルプロピレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシエチルエチレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレン)ジアミン、(2-ヒドロキシプロピルエチレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレン)ジアミン等の分子内に水酸基を有するジアミン類及びダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン、両末端にプロボキシアミンを有し、下記一般式(2)で示されるポリオキシアルキレングリコールジアミン等も使用することができる。



(なお、式(2)中、nは2~4の任意の整数、mは2~50の任意の整数を示す。)

さらに、ポリアミンとして末端に一級または二級アミノ基を有するデンドリマーも使用することができる。

上記したポリアミンの中では、イソホロンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンが、反応の制御が容易である点から好ましい。

【0059】

また、マイケル付加型ウレタンポリマーにおいて使用される不飽和化合物は、ウレタンポリマーを変性する目的で使用される。したがって、使用する不飽和化合物の種類は変性の目的に応じて任意に選択することができる。不飽和化合物としては例えば、(メタ)アクリル系不飽和化合物、アミド系不飽和化合物、脂肪酸ビニル系不飽和化合物、ビニルエーテル系不飽和化合物、 α -オレフィン系不飽和化合物、アリル系不飽和化合物、酢酸アリル系不飽和化合物、シアン化ビニル系不飽和化合物、スチレンまたはビニルベンゼン系不飽和化合物等が挙げられる。

使用する不飽和化合物の種類は変性の目的に応じて任意に選択することができるが、不飽和化合物が有する官能基に着目して選択することが好ましい。このような不飽和化合物が有する官能基としては、アルキル基、ポリアルキレングリコール基、アルコキシ基、フェノキシ基、水酸基、カルボキシル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、さらにはアミド基やジアルキルアミノ基、四級アンモニウム塩基等の窒素含有基等を例示することができるが、上記したようにウレタンポリマー(A')に水酸基を含有させるために、水酸基を有することが好ましい。

なお、これらは不飽和化合物の具体例としては、例えば、特開2002-121256号公報(欧州公開公報EP1146061A1)に記載されるものが使用される。

【0060】

本発明で使用されるウレタンポリマー(A')は、重量平均分子量が10,000~300,000であることが好ましく、30,000~150,000であることがより好ましい。10,000以上であることで、粘着剤層の凝集力が向上し、より高い糊残りを抑制する効果が得られる。また、300,000以下とすることで、粘着剤組成物から粘着剤層を形成する際に溶媒で希釈したり、加熱して溶融させたりしてもプロセス適性に影

響するような粘度上昇を招きにくいという利点がある。

【0061】

(エネルギー線硬化性化合物(B))

本発明で使用されるエネルギー線硬化性化合物(B)は、ウレタン系樹脂(A)に非反応であり、かつ光重合性不飽和結合を有するものである。

ここで、非反応とは、「光重合性不飽和結合」以外に、ウレタンポリマー(A')のみならず、主剤反応性化合物と反応する官能基も含有しないことを意味し、化合物(B)は粘着剤層においてウレタン系樹脂(A)に対して反応していない化合物である。

すなわち、エネルギー線硬化性化合物(B)は、ウレタンポリマー(A')と、架橋剤(C)と、必要に応じて使用されるその他成分(例えば、(D)成分)とが反応することで粘着剤層が形成される際に、これら(A')、(C)、(D)成分と反応しない化合物である。

10

【0062】

このように、エネルギー線硬化性化合物(B)は、粘着剤層においてウレタン系樹脂(A)を構成しない成分として存在することになる。ウレタンポリマーは、一般的に凝集力が高く貯蔵弾性率も高いため、単独ではワーク表面のバンプ等の突起を埋め込みにくい。本発明では、ウレタンポリマー鎖を構成しないエネルギー線硬化性化合物(B)が配合されることで、粘着剤層の貯蔵弾性率が低くなり、バンプへの埋め込み性を確保しやすくなる。

なお、本発明において、光重合性不飽和結合は、エネルギー線照射により反応する不飽和結合を意味し、通常、エチレン性二重結合であり、好ましくは(メタ)アクリロイル基に含まれる炭素-炭素二重結合である。

20

【0063】

エネルギー線硬化性化合物(B)の分子量は、35,000以下となるものである。分子量が35,000より大きくなると、粘着剤層の貯蔵弾性率を低下させにくくなり、バンプへの埋め込み性を確保しにくくなる。また、ウレタン系樹脂(A)との相溶性が悪化するおそれがある。エネルギー線硬化性化合物(B)の分子量は、好ましくは150~35,000であり、さらに好ましくは200~34,000である。なお、分子量とは、式量が特定できる場合は式量であり、式量が特定できない場合は重量平均分子量を意味する。

30

エネルギー線硬化性化合物(B)の配合量は、使用される化合物によって異なるが、ウレタン系樹脂(A)100質量部(すなわち、ウレタンポリマー(A')及び主剤反応性化合物の合計100質量部を意味する。以下同じ。)に対して、通常、1~120質量部、好ましくは2~100質量部、より好ましくは4~90質量部である。エネルギー線硬化性化合物(B)の配合量をこのような範囲とすることで、ワーク表面への追従性と、糊残りを抑制を両立した粘着剤層が得られやすい。

【0064】

エネルギー線硬化性化合物(B)の具体的な化合物としては、(メタ)アクリロイル基を有する化合物が挙げられる。エネルギー線硬化性化合物(B)の一分子中の(メタ)アクリロイル基(光重合性不飽和結合)は、1官能以上であればよいが、2官能以上が好ましく、2~12官能であることがより好ましい。

40

また、本発明で使用されるエネルギー線硬化性化合物(B)の具体例としては、(メタ)アクリレートモノマー(B1)、及びウレタン(メタ)アクリレート(B2)から選択される少なくとも1種が挙げられる。

【0065】

(メタ)アクリレートモノマー(B1)は、分子中に(メタ)アクリロイル基を有する化合物であり、その(メタ)アクリロイル基の数は、好ましくは2官能以上、より好ましくは3~6である。特に、ウレタン系樹脂(A)が、光重合性不飽和結合を有しない場合には、粘着剤層へのエネルギー線照射の後に粘着テープの粘着力を低減させやすいように、(メタ)アクリロイル基の数が4官能以上である(メタ)アクリレートモノマー(B1)

50

)を粘着剤層が含有することが好ましい。

(メタ)アクリレートモノマー(B1)としては、例えば、多価アルコールの全ての水酸基が、(メタ)アクリル酸とエステルを形成した完全エステルである多官能(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。ここで、多価アルコールの炭素数は4~10が好ましい。また、(メタ)アクリレートモノマー(B1)は、分子量が150~1000であることが好ましく、より好ましくは200~800となるものである。

多官能(メタ)アクリル酸エステルの具体的な化合物としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられるが、
10
これらの中では、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートが好ましい。

なお、(メタ)アクリレートモノマー(B1)は、構造の特定が可能であり、分子量は式量を意味する。

【0066】

(メタ)アクリレートモノマー(B1)は、少ない配合量でも、糊残りを防止しかつエネルギー線硬化により粘着力を適切に低下させることが可能であることから好ましい。

また、(メタ)アクリレートモノマー(B1)の配合量は、具体的には、ウレタン系樹脂(A)100質量部に対して、1~20質量部が好ましく、2~15質量部がより好ましく、3~10質量部であることがさらに好ましい。エネルギー線硬化性化合物(B)は、
20
このような配合量とすることで、粘着剤層の糊残りを適切に防止し、かつエネルギー線照射により粘着剤層の粘着力を適切に低下させることが可能である。

【0067】

ウレタン(メタ)アクリレート(B2)は、ウレタン結合を有し、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリマーである。ウレタン(メタ)アクリレート(B2)としては、ポリオール化合物と、ポリイソシアネート化合物との反応により末端イソシアネートウレタンポリマーを生成し、その末端の官能基に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られる化合物などが挙げられる。このようなウレタン(メタ)アクリレート(B2)は、(メタ)アクリロイル基の作用により、エネルギー線硬化性を有する。

なお、ウレタン(メタ)アクリレート(B2)を得るために使用される、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、上記
30
した中間層のウレタン(メタ)アクリレート(X)に使用される、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物それぞれから適宜選択して使用されるものであり、その具体的な説明は省略する。

【0068】

ウレタン(メタ)アクリレート(B2)は(メタ)アクリロイル基を有し、その1分子中の(メタ)アクリロイル基は、2官能以上であることが好ましく、より好ましくは2~12官能、さらに好ましくは2~10官能である。このように、多官能とすることで、エネルギー線硬化によって粘着力を低下させやすくなる。

また、ウレタン(メタ)アクリレート(B2)の分子量は、35000以下となるものであるが、好ましくは2000~35000、より好ましくは5000~34000である
40
。なお、ウレタン(メタ)アクリレート(B2)の分子量は、重量平均分子量を意味する。ウレタン(メタ)アクリレートの分子量をこのような範囲とすることで、粘着剤層の貯蔵弾性率を低下させて、ワーク表面の凹凸への追従性を確保しやすくなる。また、粘着剤層中におけるウレタン(メタ)アクリレート(B2)の移動が抑制され、粘着剤テープの経時の安定性が向上する。

【0069】

エネルギー線硬化性化合物(B)がウレタン(メタ)アクリレート(B2)である場合、ウレタン(メタ)アクリレート(B2)の配合量は、ウレタン系樹脂(A)100質量部に対して、30~120質量部が好ましく、40~100質量部が好ましく、50~90質量部がさらに好ましい。ウレタン(メタ)アクリレート(B2)は、このような配合
50

量とすることで、粘着剤層の粘着性能を良好に維持し、かつ埋め込み性を確保しやすくなる。また、エネルギー線硬化により粘着力を十分に低下させ、さらには、糊残りも低減させやすくなる。

【0070】

(架橋剤(C))

本発明の粘着剤組成物は、さらに架橋剤(C)を含有することが好ましい。架橋剤(C)は、ウレタンポリマー(A')と反応して、ウレタンポリマー(A')を架橋させるものである。粘着剤組成物は、架橋剤(C)を含有することで架橋密度が高く、機械的強度の高い粘着剤層を形成しやすくなる。また、粘着テープを剥離する際の糊残り等も防止しやすくなる。

10

架橋剤(C)としては、ウレタンポリマー(A')が水酸基を有する場合には、その水酸基と反応できるように、イソシアネート基を2つ以上有する架橋剤が好ましい。なお、粘着剤組成物は、架橋剤を含有する場合、通常、塗布された後加熱されることで架橋されるものである。

【0071】

また、逆にウレタンポリマー(A')がイソシアネート基を有しており、架橋剤(C)が水酸基を有するものであってもよい。ウレタンポリマー(A')は、その製造方法上水酸基又はイソシアネート基を有していることが一般的であることから、このようにウレタンポリマー(A')と架橋剤(C)は、ウレタン結合により結合していることが好ましい。

20

【0072】

本発明で使用可能な架橋剤(C)としては、光重合性不飽和結合を含有する架橋剤(C1)を使用することが好ましい。

また、光重合性不飽和結合を含有する架橋剤(C1)は、好ましくは2つ以上のイソシアネート基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物であり、より好ましくはイソシアネート基を少なくとも2つ有するウレタン(メタ)アクリレートが使用される。

このウレタン(メタ)アクリレートは、重量平均分子量が、500~2000が好ましく、700~1000がより好ましい。また、架橋剤(C1)の一分子が2つ以上の光重合性不飽和結合を有している場合には、架橋剤(C1)の同一分子中の光重合性不飽和結合同士が重合しやすい傾向がある。そのため、架橋剤(C1)が有する光重合性不飽和結合と他の分子が有する光重合性不飽和結合との反応が起こりにくく、粘着剤層へのエネルギー線照射によって粘着テープの粘着力が低下する効果が低いことがある。したがって、架橋剤(C1)として好ましいものは、一分子中に1つの光重合性不飽和結合を有するものである。また、架橋剤(C1)として使用されるウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、ダイセルオルネクス社製の「EBECRYL 4150」が挙げられる。

30

本実施形態では、光重合性不飽和結合を有する架橋剤(C1)を使用することで、粘着剤層においてウレタン系樹脂(A)が光重合性不飽和結合を有することになる。

【0073】

水酸基及び光重合性不飽和結合を含有する架橋剤としては、例えば、側鎖に水酸基及び(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体が挙げられる。この場合には、架橋剤(C1)により架橋されたウレタン系樹脂(A)は、いわゆるアクリルウレタン樹脂となるが、本発明のウレタン系樹脂(A)にはこのようなアクリルウレタン樹脂も含まれるものとする。

40

【0074】

光重合性不飽和結合を含有する架橋剤(C1)の配合量は、ウレタン系樹脂(A)100質量部に対して、5~60質量部が好ましく、10~50質量部がより好ましく、15~45質量部がさらに好ましい。架橋剤(C1)をこのような配合量とすることで、粘着剤層の架橋密度を良好にしつつも、ウレタン系樹脂(A)に適切な量の光重合性不飽和結合を導入することが可能である。

【0075】

50

また、粘着剤組成物は、架橋剤（C）として、光重合性不飽和結合を含有しない架橋剤（C2）を含有していてもよい。架橋剤（C2）としては、ウレタンポリマー（A'）が水酸基を有する場合には、上記で列挙したウレタンポリマー（A'）を合成するために使用されるポリイソシアネート化合物から適宜選択して使用可能である。また、架橋前のポリマー（A'）がイソシアネート基を有する場合には、公知のポリオールを架橋剤（C2）として使用することができる。粘着剤組成物は、架橋剤（C2）を含有することで、粘着剤層の架橋密度を十分に高くすることが可能である。

【0076】

架橋剤（C）は、全てが光重合性不飽和結合を有する架橋剤（C1）であってもよいし、全てが光重合性不飽和結合を有しない架橋剤（C2）であってもよいが、光重合性不飽和結合を有する架橋剤（C1）を含有することが好ましく、架橋剤（C1）と架橋剤（C2）の両方を含有することがより好ましい。

10

【0077】

光重合性不飽和結合を含有しない架橋剤（C2）の配合量は、ウレタン系樹脂（A）100質量部に対して、0.2～15質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましい。また、上記したように、架橋剤（C1）と併用する場合には、光重合性不飽和結合を含有しない架橋剤（C2）の配合量は、比較的少なくてもよく、ウレタン系樹脂（A）100質量部に対して、0.2～5質量部が好ましく、0.5～2質量部がより好ましい。

【0078】

（化合物（D））

20

粘着剤組成物は、架橋剤（C）を含有する場合、光重合性不飽和結合と、架橋剤（C）と反応可能な反応性官能基とを有する化合物（D）をさらに含有することが好ましい。反応性官能基を有する化合物（D）は、ウレタンポリマー（A'）が架橋剤（C）と反応してウレタンポリマー鎖を形成するとき、架橋剤（C）に反応するものである。

粘着剤組成物が化合物（D）を含有すると、化合物（D）によってウレタン系樹脂（A）に光重合性不飽和結合が導入されることになる。そのため、粘着剤層をエネルギー線により硬化する際、粘着剤層の粘着力が低減しやすくなり、糊残り等もさらに防止しやすくなる。また、経時で粘着テープの性能が安定しやすくなるという効果もある。

【0079】

化合物（D）に含有される反応性官能基としては、イソシアネート基や、水酸基が挙げられる。また、化合物（D）としては、水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する（メタ）アクリレートモノマーが挙げられる。化合物（D）の1分子中における（メタ）アクリロイル基（すなわち、光重合性不飽和結合）の数は、1分子中に2官能以上含まれることが好ましく、より好ましくは2～5官能である。

30

成分（D）として使用される（メタ）アクリレートモノマーは、分子量が150～3,000であることが好ましく、より好ましくは200～2,000となるものである。

成分（D）として使用される（メタ）アクリレートモノマーとしては、多価アルコールと、（メタ）アクリル酸の部分エステルである多官能（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。ここで、多価アルコールの炭素数は4～10が好ましい。具体的な化合物としては、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が例示されるが、これらの中ではペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートが好ましい。

40

【0080】

化合物（D）の配合量は、ウレタン系樹脂（A）100質量部に対して、1～30質量部が好ましく、2～20質量部がより好ましく、3～15質量部であることがさらに好ましい。化合物（D）をこのような範囲で配合することで、粘着剤層の粘着性能に悪影響を及ぼすことなく、エネルギー線の硬化により粘着力を低減させやすくなり、糊残りも防止しやすくなる。また、化合物（D）は、エネルギー線硬化性化合物（B）が（メタ）アクリレートモノマー（B1）を含有する場合に、通常使用されることが好ましい。このように、化合物（D）と（メタ）アクリレートモノマー（B1）を併用すると、本発明の効果

50

をより発揮しやすくなる。

【0081】

(エネルギー線重合開始剤(E))

粘着剤組成物は、さらにエネルギー線重合開始剤(E)を含有することが好ましい。粘着剤層は、エネルギー線重合開始剤(E)を含有することで、エネルギー線の照射により容易に硬化することが可能になる。エネルギー線重合開始剤(E)としては、上記で列挙した中間層用樹脂組成物に使用され得る光重合開始剤から適宜選択して使用可能である。

エネルギー線重合開始剤(E)の配合量は、光重合性不飽和結合を有しているウレタンポリマー(A')、架橋剤(C1)、エネルギー線硬化性化合物(B)、化合物(D)等の光重合性不飽和結合を有する化合物の合計100質量部に対して、好ましくは0.05 ~ 25質量部、より好ましくは0.1 ~ 20質量部、更に好ましくは0.3 ~ 15質量部である。

10

【0082】

なお、粘着剤組成物は、ウレタン系粘着剤に従来使用されているその他添加剤を含有していてもよく、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤等を含有していてもよい。

粘着剤層の厚さは、ウエハ表面のバンプ高さ等、粘着テープが貼付される被着面の表面状態に応じて適宜調整することができるが、好ましくは2 ~ 150 μm、より好ましくは5 ~ 100 μm、更に好ましくは8 ~ 50 μmである。

【0083】

<剥離材>

粘着剤層の上に設けられる剥離材や、後述する製造方法の工程で使用される剥離材は、片面剥離処理された剥離シートや、両面剥離処理された剥離シート等が用いられ、剥離材用の基材上に剥離剤を塗布したもの等が挙げられる。

剥離材用基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂等のポリエステル樹脂フィルム、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂フィルム等のプラスチックフィルム等が挙げられる。

剥離剤としては、例えば、シリコーン系樹脂、オレフィン系樹脂、イソプレン系樹脂、ブタジエン系樹脂等のゴム系エラストマー、長鎖アルキル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

また、剥離材の厚みは、特に限定されないが、好ましくは5 ~ 200 μm、より好ましくは10 ~ 120 μmである。

【0084】

[粘着テープの製造方法]

本発明の粘着テープは、その製造方法が特に制限されず、公知の方法により製造することができる。

中間層は、例えば、基材の一方の面に、中間層用樹脂組成物の溶液を直接塗布し塗布膜を形成した後、必要に応じて乾燥し、かつ硬化処理を行って形成することができる。また、中間層は、剥離材の剥離処理面に、中間層用樹脂組成物の溶液を塗布し塗布膜を形成した後、必要に応じて乾燥し、半硬化処理を行うことで剥離材上に半硬化層を形成し、この半硬化層を基材に貼り合わせ、半硬化層を完全に硬化して形成してもよい。この際、剥離材は、半硬化層を完全に硬化する前、又は硬化した後に適宜除去すればよい。なお、中間層の硬化は、塗布膜に、エネルギー線を照射して、重合硬化させることが好ましい。エネルギー線は、紫外線であることが好ましい。また、中間層をオレフィン系材料を用いて形成する場合には、押出し成型等により中間層を形成してもよい。

40

【0085】

また、粘着剤層は、粘着剤組成物を塗布した後、粘着剤組成物を加熱して架橋し、かつ必要に応じて乾燥して、形成することが好ましい。この際、粘着剤組成物は、中間層又は基材上に直接塗布してもよいし、剥離材の剥離処理面に塗布して粘着剤層を形成し、その

50

後、中間層又は基材の上に粘着剤層を貼り合わせて形成してもよい。粘着剤層の上に配置される剥離材は必要に応じて剥離してもよい。

【0086】

中間層や粘着剤層を形成する際には、中間層用樹脂組成物もしくは粘着剤組成物に、さらに有機溶媒を配合して、中間層用樹脂組成物もしくは粘着剤組成物の希釈液としてもよい。用いる有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、トルエン、キシレン、*n*-プロパノール、イソプロパノール等が挙げられる。

なお、これらの有機溶媒は、中間層用樹脂組成物もしくは粘着剤組成物中に含まれる各成分の合成時に使用された有機溶媒をそのまま用いてもよいし、それ以外の1種以上の有機溶媒を加えてもよい。

10

中間層用樹脂組成物もしくは粘着剤組成物は、公知の塗布方法により塗布することができる。塗布方法としては、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等が挙げられる。

【0087】

[粘着テープの使用方法]

本発明の粘着テープは、各種ワークに貼付し、ワークを加工する際に使用するものであって、凹凸や突起があるワーク面に貼付して使用することが好ましい。

また、半導体ウエハ表面、特にバンプが形成されたウエハ表面に貼付して、半導体ウエハ表面保護用粘着テープとして使用することがより好ましい。また、粘着テープは、半導体ウエハ表面に貼付して、その後のウエハ裏面研削時に、ウエハ表面に形成された回路を保護するバックグラインドテープとして使用することがさらに好ましい。本発明の粘着テープが中間層を有する場合には、ウエハ表面にバンプ等により高低差があっても埋め込み性が良好であるため、ウエハ表面の保護性能が良好となる。この場合、粘着テープを半導体ウエハの表面に貼付するときの粘着テープの温度は、例えば、40～80程度であり、好ましくは50～70である。

20

【0088】

本発明においては粘着剤層がエネルギー線硬化型であり、半導体ウエハ等のワーク表面に貼付された粘着テープは、エネルギー線が照射されてエネルギー線硬化された後、ワーク表面から剥離されるものである。したがって、粘着テープは、粘着力が低下させられてから剥離されるため、その剥離性が良好となる。また、上記のように硬化後の粘着テープは剥離される際に糊残りが発生しにくくなる。

30

なお、粘着テープは、半導体ウエハ用に使用する場合、バックグラインドシートに限定されず、その他の用途に使用することも可能である。例えば、粘着テープは、ウエハ裏面に貼付し、ウエハをダイシングする際にウエハを保持するダイシングシートとして使用してもよい。この場合のウエハは、貫通電極が形成されているもの等、ウエハ裏面にバンプ等の突起や凹凸が形成されているものであってもよい。

【実施例】

【0089】

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって制限されるものではない。

40

【0090】

本発明における測定方法、評価方法は以下のとおりである。

[重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)]

ゲル浸透クロマトグラフ装置(製品名「HLC-8220」、東ソー株式会社製)を用いて、下記の条件下で測定し、標準ポリスチレン換算にて測定した値を用いた。

(測定条件)

カラム:「TSK guard column HXL-H」「TSK gel GMHXL(x2)」「TSK gel G2000HXL」(いずれも東ソー株式会社製)

50

カラム温度：40 展開溶媒：テトラヒドロフラン 流速：1.0 mL/min
【0091】

[損失正接(tan)]

各実施例及び比較例で用いた中間層用樹脂組成物を、ポリエチレンテレフタレートフィルム系剥離フィルム(リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、厚み38 μm)上にファウンテンダイ方式で塗布して塗膜を形成した。そして、塗膜側から紫外線を照射して半硬化層を形成した。

なお、紫外線照射は、紫外線照射装置として、ベルトコンベア式紫外線照射装置(アイグラフィクス社製、製品名「ECS-4011GX」)を用い、紫外線源として、高圧水銀ランプ(アイグラフィクス社製、製品名「H04-L41」)を使用し、照射条件として光波長365 nmの照度112 mW/cm²、光量177 mJ/cm²(アイグラフィクス社製の紫外線光量計「UVPF-A1」にて測定)の条件下にて行った。

10

形成した半硬化層の上に、ポリエチレンテレフタレートフィルム系剥離フィルム(リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、厚み38 μm)をラミネートし、更に紫外線照射(上記の紫外線照射装置、紫外線源を用い、照射条件として、照度271 mW/cm²、光量1,200 mJ/cm²)を行い、完全に硬化させて、両面に剥離フィルムが貼付された厚さ200 μmの中間層を形成した。

このように形成した中間層を5つ準備し、PET系剥離フィルムを剥離して剥離面同士を合わせて順次積層することで中間層積層体(厚み1,000 μm)を調製した。

次に、得られた中間層積層体を直径10 mmの円形に打ち抜き、粘弾性を測定するための試料を得た。粘弾性測定装置(ティー・エイ・インストルメント社製、製品名「ARESS」)により、上記の試料に周波数1 Hzのひずみを与え、4 /分の昇温速度で-50 ~ 150 の貯蔵弾性率(G')を測定し、50 における損失正接(tan)を得た。

20

【0092】

[破断応力]

両面にポリエチレンテレフタレート系剥離フィルム(リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」)が貼付された粘着剤層(厚み200 μm)を調製した。ここでは、実施例、比較例と同様の方法で、一方の剥離フィルムの上に厚さを40 μmに変更して粘着剤層を形成し、その後、粘着剤層に他方の剥離フィルムを貼付した。このような剥離フィルムに挟まれた粘着剤層を5枚準備し、一方の剥離フィルムを剥離して露出させた粘着剤層の表面同士を対向させて積層させた。この手順を繰り返していくことにより、5層の粘着剤層が積層された厚み200 μmの粘着剤層を得た。2枚の剥離フィルムの間に挟まれた粘着剤層の積層体を、リンテック株式会社製UV照射装置「RAD-2000 m/12」にて照度220 mW/cm、照射速度15 mm/秒で紫外線を照射した後、粘着剤層の硬化物を15 mm x 150 mmに切り出した。次いで、両端25 mm部分にフィルム引張り用のラベルを貼付し、測定対象部分が15 mm x 100 mmの短冊型のサンプルを作製した。株式会社島津製作所製「オートグラフAG-IS500N」にて引張り速度200 mm/分で測定した時の破断応力を測定した。

30

【0093】

[エネルギー線照射前の粘着力]

実施例及び比較例の粘着テープを25 mm幅に均等に切断し、被着体であるシリコンミラーウエハの上に粘着テープを仮置きし、その上を重さ1 kgのロールを1往復させ、自重による負荷をかけることにより貼付した。貼付後、23、相対湿度50%環境下で1時間保管した後に、引張試験機(オリエンテック社製、製品名「テンシロン」)を用いて、剥離角度180°、剥離速度300 mm/分にて粘着テープを剥離したときの粘着力を測定した。

40

[エネルギー線照射後の粘着力]

実施例及び比較例の粘着テープを25 mm幅に均等に切断し、被着体であるシリコンミラーウエハの上に粘着テープを仮置きし、その上を重さ1 kgのロールを1往復させ、自

50

重による負荷をかけることにより貼付した。貼付後、23、相対湿度50%環境下で1時間保管し、リンテック株式会社製UV照射装置「RAD-2000m/12」にて照度220mW/cm、照射速度15mm/秒として粘着テープ側から紫外線を照射した後、23、相対湿度50%環境下に5分放置させた後に、引張試験機（オリエンテック社製、製品名「テンシロン」）を用いて、剥離角度180°、剥離速度300mm/分にて粘着テープを剥離したときの粘着力を測定した。

【0094】

[埋込性評価]

バンプ高さ250μm、ピッチ500μm、平面視における直径300μmの球状バンプ付きのウエハ（Waltz社製、8インチウエハ、バンプ仕様Sn/Ag/Cu=96.5/3/0.5質量%、ウエハ表面材質SiO₂）に実施例及び比較例で作製した粘着テープを、リンテック株式会社製ラミネーター「RAD-3510F/12」を用いて貼付した。なお、貼付する際、装置のラミネートテーブルとラミネートロールを60に設定した。ラミネート後、リンテック株式会社製UV照射装置「RAD-2000m/12」にて照度220mW/cm、照射速度15mm/秒で粘着テープ側から紫外線を照射した。こうして得られた粘着テープが貼付された評価ウエハを、デジタル顕微鏡（株式会社キーエンス製、製品名「VHX-1000」）を用いて基材側からバンプ周辺に生じた円形の空隙の直径を測定し、以下の式により埋込性を算出した。

$$\text{埋込性} = \text{空隙の直径} / \text{バンプ径} \times 100 [\%]$$

算出した埋込性を110%以上130%未満の適度な空隙を有しているものを最良として、以下の評価基準で評価した。

A：埋込性 = 110%以上130%未満

B：埋込性 = 130%以上140%未満

C：埋込性 = 110%未満、又は140%以上

【0095】

[バンプへの糊残り評価]

上記の埋込性評価試験と同様に作成した、粘着テープが貼付された評価ウエハから、23、相対湿度50%の環境下で引張試験機（オリエンテック社製、製品名「テンシロン」）にて引張速度120mm/分で粘着テープを剥離した。剥離後、ウエハを株式会社キーエンス製電子顕微鏡「VE-9800」にて、ウエハのバンプ部分を観察し、糊残りの有無を確認した。

【0096】

[中間層付基材の作製]

単官能ウレタンアクリレート40質量部、イソボニルアクリレート（IBXA）45質量部、ヒドロキシプロピルアクリレート（HPA）15質量部、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（昭和電工株式会社、製品名「カレンズMTPE1」）、第2級4官能のチオール含有化合物、固形分濃度100質量部%）3.5質量部、架橋剤1.8質量部、及び光重合開始剤としての2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（BASF社製、製品名「ダロキュア1173」、固形分濃度100質量部%）1.0質量部を配合して、中間層用樹脂組成物を調整した。この中間層用樹脂組成物を、ポリエチレンテレフタレートフィルム系剥離フィルム（リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、厚み38μm）上にファウンテンダイ方式で、塗布して塗膜を形成した。

そして、塗膜側から紫外線を照射して半硬化層を形成した。なお、紫外線照射は、紫外線照射装置として、ベルトコンベア式紫外線照射装置（アイグラフィクス社製、製品名「ECS-401GGX」）を用い、紫外線源として高圧水銀ランプ（アイグラフィクス社製、製品名「H04-L41」）を使用し、照射条件として光波長365nmの照度112mW/cm²、光量177mJ/cm²（アイグラフィクス社製、製品名「UVPF-A1」にて測定）の条件下にて行った。

形成した半硬化層の上に、ポリエチレンテレフタレート（PET）系フィルム（東洋紡

10

20

30

40

50

株式会社製、製品名「コスモシャインA4100」、厚み50 μm)からなる基材をラミネートしてPETフィルム側から更に紫外線照射(上記の紫外線照射装置、紫外線源を用い、照射条件として、照度271 mW/cm^2 、光量1200 mJ/cm^2)を行い、完全に硬化させて、基材のPETフィルム上に厚さ300 μm の中間層を形成し、中間層付基材を得た。

なお、周波数1Hzで測定した50における中間層の損失正接(\tan)は、1.92であった。

なお、以下の実施例、比較例において各質量部は、希釈液で希釈されているものについては固形分換算で示したものである。

【0097】

10

[実施例1]

ウレタンポリマー(A')として、ウレタン骨格を有し、複数の水酸基を有するポリウレタンポリオール(トーヨーケム株式会社製、製品名「SH-101」、重量平均分子量:100,000)を用意し、このウレタンポリマー(A')100質量部に、架橋剤(C1)として複数のイソシアネート基を有するウレタンアクリレート(ダイセルオルネクス製、製品名「EBECRYL4150」、重量平均分子量:1,040)を32質量部、エネルギー線硬化性化合物(B)としてのペンタエリスリトールテトラアクリレート(式量:352)及び化合物(D)としてのペンタエリスリトールトリアクリレート(式量:298)の混合物(質量比($B:D$)=40:60)(新中村化学株式会社製、製品名「A-TMM-3LM-N」)を17質量部、エネルギー線重合開始剤(E)として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(BASF社製、製品名「Irgacure651」)を5質量部、架橋剤(C2)としてポリイソシアネート化合物(トーヨーケム株式会社製「T-501B」)を1質量部添加して、10分間攪拌を行って、トルエンで希釈して固形分濃度40質量%の粘着剤組成物を調整した。

20

次いで、調整した粘着剤組成物を、ポリエチレンテレフタレート系剥離フィルム(リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、厚み38 μm)に塗布し、100で2分間加熱して、乾燥させ剥離フィルム上に厚さ10 μm の粘着剤層を形成した。

その後、先に作製した中間層付基材上の剥離フィルムを除去し、表出した中間層に、剥離フィルム上の粘着剤層を貼り合わせた後、幅方向における端部の不要部分を裁断除去して、基材、中間層、粘着剤層、及び剥離フィルムがこの順で設けられた粘着テープを得た。この粘着テープの評価結果を表1に示す。

30

【0098】

[実施例2]

ウレタンポリマー(A')をトーヨーケム株式会社製、製品名「SP-205」、重量平均分子量:98,000)に変更して粘着剤組成物を調整した以外は、実施例1と同様の手順にて粘着テープを作製した。

【0099】

[実施例3]

「A-TMM-3LM-N」17質量部を、エネルギー線硬化性化合物(B)としてのウレタンアクリレート(根上工業株式会社製、製品名「UN-6200」、2官能、重量平均分子量6,270)100質量部に変更して粘着剤組成物を調整した以外は、実施例1と同様の手順にて粘着テープを作製した。

40

【0100】

[実施例4]

ウレタンポリマー(A')をトーヨーケム株式会社製、製品名「SP-205」に変更して粘着剤組成物を調整した以外は、実施例3と同様の手順にて粘着テープを作製した。

【0101】

[実施例5]

「A-TMM-3LM-N」17質量部を、エネルギー線硬化性化合物(B)としての

50

ウレタンアクリレート（6官能、重量平均分子量33,000）100質量部に変更した以外は、実施例1と同様の手順にて粘着テープを作製した。

【0102】

[比較例1]

2-エチルヘキシルアクリレート94質量部、及び2-ヒドロキシエチルアクリレート6質量部を重合して得たアクリル共重合体に、2-イソシアネートエチルメタクリレート（昭和電気株式会社製、製品名「カレンズMOI」）をアクリル共重合体中の水酸基に対する付加率がモル数基準で50%となるように付加したメタクリロイル基付加アクリル共重合体（重量平均分子量：900,000、固形分量：35質量%）を調整した。この共重合体100質量部に、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケ

10

トン（BASF社製、製品名「Irgacure184」）を3質量部、架橋剤としてポリイソシアネート化合物（トーヨーケム株式会社製、製品名「BHS-8515」）を0.8質量部添加し、30分間攪拌を行って、アクリル系粘着剤組成物を調整した。得られたアクリル系粘着剤組成物を、ポリエチレンテレフタレート系剥離フィルム（リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、厚み38μm）に塗布して、乾燥させ厚さ10μmの粘着剤層を形成した。

先に作製した中間層付基材上の剥離フィルムを除去し、表出した中間層と、剥離フィルム上の粘着剤層を貼り合わせた後、幅方向における端部の不要部分を裁断除去して、基材、中間層、粘着剤層、及び剥離フィルムがこの順で設けられた粘着テープを得た。この粘着テープの評価結果を表1に示す。

20

【0103】

[比較例2]

2-エチルヘキシルアクリレート90質量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート10質量部を重合して得たアクリル共重合体に、2-イソシアネートエチルメタクリレート（昭和電気株式会社製、製品名「カレンズMOI」）をアクリル共重合体中の水酸基に対する付加率がモル数基準で65%となるように付加してメタクリロイル基付加アクリル共重合体（重量平均分子量：1,000,000、固形分量：25質量%）を得た。この共重合体100質量部に、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケ

30

トン（BASF社製、製品名「Irgacure184」）を3質量部、架橋剤としてポリイソシアネート化合物（トーヨーケム株式会社製、製品名「BHS-8515」）を1.1

質量部添加し、30分間攪拌を行って、アクリル系粘着剤組成物を調整した。それ以外は比較例1と同様の手順で粘着テープを作製した。

【0104】

[比較例3]

2-エチルヘキシルアクリレート90質量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート10質量部を重合して得たアクリル共重合体に、2-イソシアネートエチルメタクリレート（昭和電気株式会社製、製品名「カレンズMOI」）をアクリル共重合体中の水酸基に対する付加率がモル数基準で75%となるように付加してメタクリロイル基付加アクリル共重合体（重量平均分子量：1,000,000、固形分量：25質量%）を得た。

この共重合体100質量部に、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケ

40

トン（BASF社製、製品名「Irgacure184」）を5質量部、架橋剤としてポリイソシアネート化合物（製品名トーヨーケム株式会社製、製品名「BHS-8515」）を1.2質量部添加し、30分間攪拌を行って、アクリル系粘着剤組成物を調整した。それ以外は比較例1と同様の手順で粘着テープを作製した。

【0105】

[比較例4]

「A-TMM-3LM-N」を添加しない以外は、実施例1と同様の手順にて粘着テープを作製した。

【0106】

【表 1】
表 1

	破断応力 [MPa]	粘着力 [mN/25mm]		埋込性	糊残り
		紫外線 照射前	紫外線 照射後		
実施例 1	9.7	7700	620	A	無し
実施例 2	17.3	22000	1300	B	無し
実施例 3	3.4	5000	750	A	無し
実施例 4	3.9	9200	670	B	無し
実施例 5	13.6	3800	540	B	無し
比較例 1	0.59	4800	880	A	有り
比較例 2	1.28	4500	780	A	有り
比較例 3	1.23	4200	780	A	有り
比較例 4	5.8	900	250	C	評価不可

10

【 0 1 0 7 】

以上の実施例 1 ~ 5 では、粘着剤組成物が、ウレタン系であるとともに、ウレタン系樹脂（A）に非反応のエネルギー線硬化性化合物（B）を含有することで、バンプの埋め込み性（ワークの表面形状への粘着剤層の追従性）が良好になるとともに、破断応力が高いものとなり剥離時の糊残りを防止することができた。さらに、エネルギー線硬化前の粘着力を高くするとともに、硬化後の粘着力を十分に低くできたため、剥離性、接着性が優れたものであった。

20

一方で、比較例 1 ~ 3 では、粘着剤組成物が、アクリル系であったため、破断応力が低く糊残りを防止することができなかった。また、比較例 4 では、ウレタン系であったものの、エネルギー線硬化性化合物（B）を含有しないため、粘着剤層の柔軟性に劣り、埋め込み性が十分ではなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 9 J	4/02	(2006.01)	C 0 9 J	4/02	
H 0 1 L	21/304	(2006.01)	H 0 1 L	21/304	6 2 2 J
H 0 1 L	21/683	(2006.01)	H 0 1 L	21/68	N

審査官 吉岡 沙織

(56)参考文献 国際公開第2008/044561(WO, A1)
特開2012-039053(JP, A)
特開2014-019715(JP, A)
特開2000-212530(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 J
H 0 1 L 2 1 / 3 0 4
H 0 1 L 2 1 / 6 7 - 6 8 7