



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108307635 B

(45) 授权公告日 2021.04.02

---

(21) 申请号 201680023562.5	(73) 专利权人 琳得科株式会社
(22) 申请日 2016.04.21	地址 日本东京都
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108307635 A	(72) 发明人 小升雄一朗 藤本泰史
(43) 申请公布日 2018.07.20	(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
(30) 优先权数据 2015-093141 2015.04.30 JP	代理人 王利波
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2017.10.23	(51) Int.Cl. C09J 7/20 (2018.01) C09J 7/30 (2018.01) C09J 4/02 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01) C09J 175/16 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2016/062581 2016.04.21	审查员 郭燕霞
(87) PCT国际申请的公布数据 W02016/175112 JA 2016.11.03	

权利要求书2页 说明书23页

---

(54) 发明名称

工件加工用胶粘带

(57) 摘要

本发明的工件加工用胶粘带具备基材和设置于所述基材的一面侧的粘合剂层,其中,所述粘合剂层包含氨基甲酸酯类树脂(A)和能量线固化性化合物(B),所述能量线固化性化合物(B)不与所述氨基甲酸酯类树脂(A)反应、且具有光聚合性不饱和键、分子量为35,000以下。

1. 一种工件加工用胶粘带,其具备基材和设置于所述基材的一面侧的粘合剂层,其中,所述粘合剂层包含氨基甲酸酯类树脂(A)和能量线固化性化合物(B),所述能量线固化性化合物(B)不与所述氨基甲酸酯类树脂(A)反应、且具有光聚合性不饱和键、分子量为35,000以下,

所述氨基甲酸酯类树脂(A)具有光聚合性不饱和键,

所述粘合剂层由至少包含氨基甲酸酯聚合物(A')、所述能量线固化性化合物(B)和交联剂(C)的粘合剂组合物形成,

所述氨基甲酸酯类树脂(A)是利用所述交联剂(C)将氨基甲酸酯聚合物(A')交联而成的,

所述氨基甲酸酯聚合物(A')的重均分子量为10000~300000,

相对于粘合剂组合物总量,主剂反应性化合物与氨基甲酸酯聚合物(A')的配合量总计为40~95质量%,所述主剂反应性化合物是直接或间接地键合于氨基甲酸酯聚合物(A')、与氨基甲酸酯聚合物(A')一起在粘合剂层中一体地构成氨基甲酸酯类树脂(A)的化合物,

不与所述氨基甲酸酯类树脂(A)反应是指,除了“光聚合性不饱和键”以外,不仅不含有与氨基甲酸酯聚合物(A')反应的官能团,也不含有与主剂反应性化合物反应的官能团。

2. 根据权利要求1所述的工件加工用胶粘带,其中,所述能量线固化性化合物(B)为选自(甲基)丙烯酸酯单体(B1)及氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)中的至少1种。

3. 根据权利要求2所述的工件加工用胶粘带,其中,所述能量线固化性化合物(B)至少包含(甲基)丙烯酸酯单体(B1),且所述(甲基)丙烯酸酯单体(B1)是多官能(甲基)丙烯酸酯,该多官能(甲基)丙烯酸酯是多元醇与(甲基)丙烯酸酯的完全酯化物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,所述能量线固化性化合物(B)在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,所述交联剂(C)包含含有光聚合性不饱和键的交联剂(C1)。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,所述氨基甲酸酯聚合物(A')与所述交联剂(C)通过氨基甲酸酯键键合。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,所述粘合剂组合物还含有化合物(D),所述化合物(D)具有光聚合性不饱和键、以及能够与所述交联剂(C)反应的反应性官能团。

8. 根据权利要求7所述的工件加工用胶粘带,其中,所述化合物(D)是多官能(甲基)丙烯酸酯,该多官能(甲基)丙烯酸酯是多元醇与(甲基)丙烯酸酯的部分酯化物。

9. 根据权利要求1~3中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,所述粘合剂层在照射能量线后的断裂应力为2.5MPa以上。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,在所述基材及所述粘合剂层之间具有中间层。

11. 根据权利要求10所述的工件加工用胶粘带,其中,所述中间层的厚度为10~600 $\mu\text{m}$ 。

12. 根据权利要求10所述的工件加工用胶粘带,其中,所述中间层在频率1Hz下测定的50 $^{\circ}\text{C}$ 下的损耗角正切为1.0以上。

13. 根据权利要求1~3中任一项所述的工件加工用胶粘带,其照射能量线后的粘合力为

2000mN/25mm以下。

14. 根据权利要求1~3中任一项所述的工件加工用胶粘带,其是半导体晶片表面保护用胶粘带。

## 工件加工用胶粘带

### 技术领域

[0001] 本发明涉及工件加工用胶粘带,特别涉及为了保护带有凸块的半导体晶片的表面而使用的半导体晶片表面保护用胶粘带。

### 背景技术

[0002] 在信息终端设备的薄型化、小型化、多功能化的快速发展过程中,其中所搭载的半导体装置也同样地要求薄型化、高密度化,还希望半导体晶片的薄型化。目前,为了应对该期望,正在进行对半导体晶片的背面实施磨削而薄型化的研究。另外,近年来,对于半导体晶片而言,有时在晶片表面形成高度30~100 $\mu\text{m}$ 左右的由焊料等形成的凸块。在对这样的带有凸块的半导体晶片进行背面磨削的情况下,为了保护凸块部分,有时在形成有凸块的晶片表面粘贴表面保护片。

[0003] 以往,作为表面保护片,已知有包含将25 $^{\circ}\text{C}$ 及60 $^{\circ}\text{C}$ 的储能模量调整为特定范围的树脂层的表面保护片(例如,参照专利文献1)。该表面保护片设有室温(25 $^{\circ}\text{C}$ )的储能模量与高温(60 $^{\circ}\text{C}$ )的储能模量存在差距的树脂层,由此,通过在高温下粘贴于具有凹凸部分的晶片表面,使树脂层软化,吸收晶片表面的凹凸,减小晶片表面的高低差。

[0004] 另外,作为表面保护片,已知有为了使密合性和剥离性良好而在基材上设置具有给定拉伸弹性模量的2个树脂层,且在该2个树脂层中,粘贴面侧的树脂层由聚苯乙烯类弹性体、聚烯烃类弹性体、聚氨酯类弹性体及聚酯类弹性体等热塑性弹性体所形成的表面保护片(参照专利文献2)。

[0005] 另外,作为表面保护片,已知有在基材的一面设有中间层及粘合剂层的胶粘带。在该胶粘带中,为了提高凹凸吸收性,将中间层的25 $^{\circ}\text{C}$ 的储能模量设为30~1000kPa左右,并且通过能量线固化型粘合剂形成粘合剂层(例如,参照专利文献3)。如专利文献3那样在表面保护片中使用能量线固化型粘合剂时,容易使对半导体晶片的粘贴性及剥离性变得良好。需要说明的是,以往,为了易于调整粘接性、且易于确保凸块的埋入性,在表面保护片中使用的能量线固化型粘合剂主要使用了丙烯酸类的粘合剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利第4603578号公报

[0009] 专利文献2:日本专利第4918181号公报

[0010] 专利文献3:日本专利第4367769号公报

### 发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 然而,近年来随着半导体装置的进一步高密度化、小型化,存在凸块高度增高的倾向,正在对具有200 $\mu\text{m}$ 以上高度的凸块进行研究。但是,对于凸块高度增高而使高低差增大的半导体晶片而言,如果使用专利文献3中记载的丙烯酸类的表面保护片,则在片剥离时有

时在凸块上大量产生粘合剂残渣(残糊)。这是由于丙烯酸类的能量线固化型粘合剂的凝聚力、机械强度较低。

[0013] 另一方面,例如在专利文献1、2中,对于在表面保护片的粘贴面使用聚氨酯类弹性体等丙烯酸类粘合剂以外的材料进行了研究。但是,在专利文献1、2中,并未对这些材料在能量线固化型粘合剂中的应用进行研究,为了确保粘接性、剥离性及凸块的埋入性,需要进一步的改善。

[0014] 本发明是鉴于以上的实际情况而完成的,本发明的课题在于提供一种工件加工用胶粘带,其不仅使对半导体晶片等工件的粘合性、剥离性、以及粘合剂层对工件的表面形状的跟随性(以凸块的埋入性为代表)变得良好,而且即使待粘贴的工件的表面形状不平坦,工件表面的残糊也少。

[0015] 解决课题的方法

[0016] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过使用氨基甲酸酯类粘合剂作为粘合剂、并且将其组成设为特定的组成,可以解决上述课题,从而完成了以下的本发明。本发明提供以下的(1)~(16)的工件加工用胶粘带。

[0017] (1)一种工件加工用胶粘带,其具备基材和设置于所述基材的一面侧的粘合剂层,其中,

[0018] 所述粘合剂层包含氨基甲酸酯类树脂(A)和能量线固化性化合物(B),所述能量线固化性化合物(B)不与所述氨基甲酸酯类树脂(A)反应、且具有光聚合性不饱和键、分子量为35,000以下。

[0019] (2)上述(1)所述的工件加工用胶粘带,其中,所述能量线固化性化合物(B)为选自(甲基)丙烯酸酯单体(B1)及氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)中的至少1种。

[0020] (3)上述(2)所述的工件加工用胶粘带,其中,所述能量线固化性化合物(B)至少包含(甲基)丙烯酸酯单体(B1),且所述(甲基)丙烯酸酯单体(B1)是多官能(甲基)丙烯酸酯,该多官能(甲基)丙烯酸酯是多元醇与(甲基)丙烯酸的完全酯化物。

[0021] (4)上述(1)~(3)中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,所述能量线固化性化合物(B)在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基。

[0022] (5)上述(1)~(4)中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,所述氨基甲酸酯类树脂(A)具有光聚合性不饱和键。

[0023] (6)上述(1)~(5)中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,所述粘合剂层由至少包含氨基甲酸酯聚合物(A')、所述能量线固化性化合物(B)和交联剂(C)的粘合剂组合物形成,

[0024] 所述氨基甲酸酯类树脂(A)是利用所述交联剂(C)将氨基甲酸酯聚合物(A')交联而成的。

[0025] (7)上述(6)所述的工件加工用胶粘带,其中,所述交联剂(C)包含含有光聚合性不饱和键的交联剂(C1)。

[0026] (8)上述(6)或(7)所述的工件加工用胶粘带,其中,所述氨基甲酸酯聚合物(A')与所述交联剂(C)通过氨基甲酸酯键键合。

[0027] (9)上述(6)~(8)中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,所述粘合剂组合物还含有化合物(D),所述化合物(D)具有光聚合性不饱和键、以及能够与所述交联剂(C)反应的

反应性官能团。

[0028] (10) 上述 (9) 所述的工件加工用胶粘带,其中,所述化合物 (D) 是多官能 (甲基) 丙烯酸酯,该多官能 (甲基) 丙烯酸酯是多元醇与 (甲基) 丙烯酸的部分酯化物。

[0029] (11) 上述 (1) ~ (10) 中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,所述粘合剂层在照射能量线后的断裂应力为2.5MPa以上。

[0030] (12) 上述 (1) ~ (11) 中任一项所述的工件加工用胶粘带,其中,在所述基材及所述粘合剂层之间具有中间层。

[0031] (13) 上述 (12) 所述的工件加工用胶粘带,其中,所述中间层的厚度为10~600 $\mu\text{m}$ 。

[0032] (14) 上述 (12) 或 (13) 所述的工件加工用胶粘带,其中,所述中间层在频率1Hz下测定的50 $^{\circ}\text{C}$ 下的损耗角正切为1.0以上。

[0033] (15) 上述 (1) ~ (14) 中任一项所述的工件加工用胶粘带,其照射能量线后的粘合力为2000mN/25mm以下。

[0034] (16) 上述 (1) ~ (15) 中任一项所述的工件加工用胶粘带,其是半导体晶片表面保护用胶粘带。

[0035] 发明的效果

[0036] 本发明可以提供一种使粘合性、剥离性及粘合剂层对工件的表面形状的跟随性变得良好、且工件表面的残糊少的工件加工用胶粘带。

### 具体实施方式

[0037] 在以下的记载中,“重均分子量 (Mw)”是通过凝胶渗透色谱 (GPC) 法测定的换算为聚苯乙烯的值,具体而言,是基于实施例中的记载的方法所测定的值。

[0038] 另外,在本说明书中的记载中,例如“(甲基) 丙烯酸酯”作为表示“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”这两者的用语而使用,对其它类似用语也同样处理。

[0039] 以下,使用实施方式对本发明进行说明。

[0040] 本发明的工件加工用胶粘带(以下,也简称为“胶粘带”)具备基材和设置于基材的一面侧的粘合剂层。另外,胶粘带可以在该基材和粘合剂层之间具有中间层。胶粘带可以如上所述由2层或3层构成,还可以设置其它的层。例如,可以进一步在粘合剂层上设置剥离材料。

[0041] 以下,对构成胶粘带的各构件详细地进行说明。

[0042] <基材>

[0043] 胶粘带所使用的基材没有特别限定,优选为树脂膜。与纸、无纺布相比,树脂膜产生的尘埃少,因此适于电子部件的加工构件,而且容易获得,因此优选。基材可以由一个树脂膜形成的单层膜,也可以是叠层多个树脂膜而成的多层膜。

[0044] 作为用作基材的树脂膜,可以列举例如:聚烯烃类膜、卤代乙烯聚合物类膜、丙烯酸树脂类膜、橡胶类膜、纤维素类膜、聚酯类膜、聚碳酸酯类膜、聚苯乙烯类膜、聚苯硫醚类膜、环烯烃聚合物类膜等。

[0045] 这些当中,从在将晶片磨削至极薄时也能够稳定地保持晶片的观点、以及为厚度精度高的膜的观点考虑,优选为聚酯类膜,在聚酯类膜中,从容易获得、且厚度精度高的观点考虑,优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。

[0046] 另外,基材的厚度没有特别限定,优选为10~200 $\mu\text{m}$ ,更优选为25~150 $\mu\text{m}$ 。

[0047] 需要说明的是,从提高基材对粘合剂层或中间层的粘接性的观点考虑,可以使用在树脂膜的表面进一步叠层有易粘接层或粘合剂层的基材。另外,在不损害本发明效果的范围内,本发明中使用的基材中还可以含有填料、着色剂、防静电剂、抗氧剂、有机润滑剂、催化剂等。另外,基材可以是透明的,也可以根据希望进行了着色,优选透过能使粘合剂层固化的足够程度的能量线的基材。

[0048] <中间层>

[0049] 对于本发明的胶粘带而言,可以在基材的一面设有中间层。通过使本发明的胶粘带具有中间层,在工件上设有凸块等工件表面凹凸的高低差大的情况下,也可将凸部埋入粘合剂层及中间层,由此容易使胶粘带的与粘贴于工件的面相反侧的面保持平坦。本发明所使用的中间层以频率1Hz测定的50 $^{\circ}\text{C}$ 下的损耗角正切( $\tan\delta$ ) (以下,也简称为“损耗角正切”)优选为1.0以上。

[0050] 如果中间层的损耗角正切为这样的值,则在将工件加工用胶粘带粘贴于带有凸块的晶片等具有凹凸的工件时,中间层可充分变形,能够容易地跟随凹凸。从中间层充分吸收凸块等的凹凸、例如从获得对带有凸块的晶片表面的良好粘贴状态的观点考虑,中间层的损耗角正切更优选为1.5以上,进一步优选为1.65以上,更进一步优选为1.8以上。

[0051] 另外,从将中间层加热时的流动性调整为适当范围的观点考虑,中间层的损耗角正切优选为5.0以下,更优选为4.0以下。

[0052] 需要说明的是,更具体来说,上述的中间层的损耗角正切是基于后面叙述的实施例中记载的方法而测得的值。

[0053] 另外,中间层的厚度可以根据粘贴有胶粘带的被粘合面的状态来适当调整,从能够吸收较高高度的凸块的观点考虑,优选为10~600 $\mu\text{m}$ ,更优选为25~550 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为35~500 $\mu\text{m}$ 。

[0054] 中间层是利用中间层用树脂组合物形成的。另外,中间层用树脂组合物优选含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0055] (氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X))

[0056] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)是至少具有(甲基)丙烯酰基及氨基甲酸酯键的化合物,且具有通过能量线照射而聚合的性质。需要说明的是,能量线是指电磁波或带电粒子束中具有能量量子(energy quanta)的射线,是指紫外线等活性光或电子射线等。

[0057] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)中的(甲基)丙烯酰基数量可以是单官能、2官能或3官能以上,为了易于使损耗角正切为1.0以上,中间层用树脂组合物优选含有单官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。这是由于,单官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯与在聚合结构中形成三维网络结构无关,不易在中间层形成三维网络结构,从而易于提高损耗角正切。

[0058] 作为中间层用树脂组合物所使用的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X),例如可以使具有(甲基)丙烯酰基的化合物与末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物反应而得到,所述末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物是使多元醇化合物与多异氰酸酯化合物反应而得到的。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)可以使用1种,或者组合使用2种以上。

[0059] (多元醇化合物)

[0060] 多元醇化合物只要是具有2个以上羟基的化合物即可,没有特别限制。

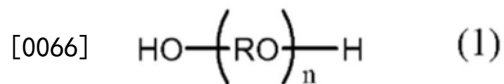
[0061] 作为具体的多元醇化合物,可以列举例如:亚烷基二醇、聚醚型多元醇、聚酯型多元醇、聚碳酸酯型多元醇等。

[0062] 其中,优选聚醚型多元醇。

[0063] 需要说明的是,作为多元醇化合物,可以是2官能的二醇、3官能的三元醇、4官能以上的多元醇中的任一种,从获得容易性、通用性、反应性等观点考虑,优选2官能的二醇,更优选聚醚型二醇。

[0064] 聚醚型二醇优选下述式(1)表示的化合物。

[0065] [化学式1]



[0067] 上述式(1)中,R为2价的烃基,优选亚烷基,更优选碳原子数1~6的亚烷基。在碳原子数1~6的亚烷基中,优选亚乙基、亚丙基、四亚甲基,更优选为亚丙基、四亚甲基。

[0068] 另外,n为氧化烯的重复单元数,优选为10~250,更优选为25~205,进一步优选为40~185。在n为上述范围时,可以使得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的氨基甲酸酯键浓度适当,易于制备中间层且使损耗角正切满足上述要件。

[0069] 在上述式(1)所示的化合物中,优选聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇,更优选聚丙二醇、聚四亚甲基二醇。

[0070] 通过聚醚型二醇与多异氰酸酯化合物的反应,生成导入了醚键部(-(-R-O-)n-)的末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物。通过使用这样的聚醚型二醇,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯含有衍生自聚醚型二醇的结构单元。

[0071] 聚酯型多元醇是通过多元醇成分与多元酸成分缩聚而得到的。作为多元醇成分,可以列举:乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、己二醇、辛二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚A的乙二醇或丙二醇加成物等公知的各种二醇类等。

[0072] 作为用于聚酯型多元醇的制造的多元酸成分,可以使用通常已知作为聚酯的多元酸成分的化合物。

[0073] 作为具体的多元酸成分,可以列举例如:己二酸、马来酸、琥珀酸、草酸、富马酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸等二元酸;邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等二元酸、偏苯三酸、均苯四甲酸等多元酸等芳香族多元酸、这些酸所对应的酸酐、其衍生物及二聚酸、氢化二聚酸等。其中,从形成具有适度硬度的涂膜的观点考虑,优选芳香族多元酸。在用于制造聚酯型多元醇的酯化反应中,可以根据需要使用各种公知的催化剂。

[0074] 作为聚碳酸酯型多元醇,没有特别限定,可以列举例如上述的二醇类与碳酸亚烷基酯的反应物等。

[0075] 作为由多元醇化合物的羟值计算出的数均分子量,优选为1,000~10,000,更优选为2,000~9,000,进一步优选为3,000~7,000。该数均分子量为1,000以上时,可以避免因过量的氨基甲酸酯键的生成而导致难以控制中间层的粘弹性特性的情况,因此优选。另一方面,在该数均分子量为10,000以下时,能够防止得到的中间层过度软化,因此优选。

[0076] 需要说明的是,由多元醇化合物的羟值计算出的数均分子量是由(多元醇官能团数) $\times 56.11 \times 1000 /$ (羟值(单位:mgKOH/g))计算出的值。

[0077] (多异氰酸酯化合物)

[0078] 作为多异氰酸酯化合物,可以列举例如:四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、 $\omega, \omega'$ -二异氰酸酯二甲基环己烷等脂环族二异氰酸酯类;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯(tolidine diisocyanate)、四亚甲基二甲苯二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯类等。

[0079] 其中,从操作性的观点考虑,优选异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯。

[0080] {具有(甲基)丙烯酰基的化合物}

[0081] 作为具有(甲基)丙烯酰基的化合物,可以列举具有羟基的(甲基)丙烯酸酯。作为具有羟基的(甲基)丙烯酸酯,只要是至少在1分子中具有羟基及(甲基)丙烯酰基的化合物即可,没有特别限定。

[0082] 作为具体的具有羟基的(甲基)丙烯酸酯,可以列举例如:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基环己酯、(甲基)丙烯酸5-羟基环辛酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等含羟基(甲基)丙烯酰胺;使(甲基)丙烯酸与乙烯醇、乙烯基苯酚、双酚A的二缩水甘油酯反应而得到的反应物等。

[0083] 这些当中,优选(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,更优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯。

[0084] 由此得到的用于中间层用树脂组合物的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)的重均分子量优选为1,000~100,000,更优选为3,000~80,000,进一步优选为5,000~65,000。该重均分子量为1,000以上时,在氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯与后面叙述的聚合性单体形成的聚合物中,由于来自于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的结构彼此间的分子间力,能够对中间层赋予适度的硬度,因此优选。

[0085] 中间层用树脂组合物中的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)的配合量以组合物总量为基准计,优选为20~70质量%,更优选为25~60质量%,进一步优选为30~50质量%,更进一步优选为33~47质量%。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的配合量为该范围时,易于形成损耗角正切高的中间层。

[0086] 中间层用树脂组合物除了上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)以外还含有例如含硫醇基化合物(Y)或聚合性单体(Z),优选含有上述两者。

[0087] (含硫醇基化合物(Y))

[0088] 作为含硫醇基化合物(Y),只要是分子中具有至少1个硫醇基的化合物即可,没有特别限制,从易于提高损耗角正切的观点考虑,优选为多官能的含硫醇基化合物,更优选为4官能的含硫醇基化合物。

[0089] 作为具体的含硫醇基化合物(Y),可以列举例如:壬硫醇、1-十二烷基硫醇、1,2-乙二硫醇、1,3-丙二硫醇、三嗪硫醇、三嗪二硫醇、三嗪三硫醇、1,2,3-丙三硫醇、四乙二醇双

(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四巯基乙酸酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、三[(3-巯基酰氧基)乙基]三聚异氰酸酯、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等。

[0090] 需要说明的是,这些含硫醇基化合物(Y)可以使用1种,或者组合使用2种以上。

[0091] 含硫醇基化合物(Y)的分子量优选为200~3,000,更优选为300~2,000。该分子量为上述范围时,与氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)的相容性良好,可以使成膜性变得良好。

[0092] 相对于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)及后面叙述的聚合性单体(Z)的总计100质量份,含硫醇基化合物(Y)的配合量优选为1.0~4.9质量份,更优选为1.5~4.8质量份。

[0093] 该配合量为1.0质量份以上时,易于形成损耗角正切高的中间层,可以提高凸块吸收性。另一方面,该配合量为4.9质量份以下时,能够抑制在卷成卷状时中间层的渗出等。

[0094] (聚合性单体(Z))

[0095] 从提高成膜性的观点考虑,本发明所使用的中间层用树脂组合物中优选进一步含有聚合性单体(Z)。聚合性单体(Z)是上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)以外的聚合性化合物,是能够通过能量线照射与其它成分聚合的化合物。其中,聚合性单体(Z)是指除树脂成分以外的物质。聚合性单体(Z)优选具有至少1个(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0096] 需要说明的是,在本说明书中,“树脂成分”是指结构中具有重复结构的低聚物或高分子物质,是重均分子量为1,000以上的化合物。

[0097] 作为聚合性单体(Z),可以列举例如:具有碳原子数1~30的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯、具有羟基、酰胺基、氨基、环氧基等官能团的(甲基)丙烯酸酯、具有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯、具有芳香族结构的(甲基)丙烯酸酯、具有杂环结构的(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、羟乙基乙烯基醚、羟丁基乙烯基醚、N-乙基基甲酰胺、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、烯丙基缩水甘油基醚等乙烯基化合物等。

[0098] 作为具有碳原子数1~30的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,可以列举例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(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)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。

[0099] 作为具有官能团的(甲基)丙烯酸酯,可以列举例如:(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯等含羟基(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烷(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等含酰胺基化合物;含伯氨基(甲基)丙烯酸酯、含仲氨基(甲基)丙烯酸酯、含叔氨基(甲基)丙烯酸酯等含氨基(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯等含环氧基(甲基)丙烯酸酯等。

[0100] 作为具有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯,可以列举例如:(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基酯、(甲基)

丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯等。

[0101] 作为具有芳香族结构的(甲基)丙烯酸酯,可以列举例如:(甲基)丙烯酸苯基羟基丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯等。

[0102] 作为具有杂环结构的(甲基)丙烯酸酯,可以列举例如:(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸吗啉酯等。

[0103] 这些当中,从与上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)的相容性的观点考虑,优选为具有较大体积的基团,更具体而言,优选具有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯、具有芳香族结构的(甲基)丙烯酸酯、具有杂环结构的(甲基)丙烯酸酯,更优选具有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯。另外,从易于使损耗角正切为1.0以上的观点考虑,作为聚合性单体,优选包含具有官能团的(甲基)丙烯酸酯及具有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯,更优选包含含羟基(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸异冰片酯。

[0104] 从上述观点考虑,中间层用树脂组合物中具有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯的配合量以组合物总量为基准计优选为32~53质量%,更优选为35~51质量%,进一步优选为37~48质量%,更进一步优选为40~47质量%。

[0105] 另外,从上述观点考虑,相对于中间层用树脂组合物中含有的聚合性单体(Z)的总量,具有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯的配合量优选为52~87质量%,更优选为55~85质量%,进一步优选为60~80质量%,更进一步优选为65~77质量%。具有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯的配合量为该范围时,易于使损耗角正切为1.0以上。

[0106] 另外,中间层用树脂组合物中的聚合性单体(Z)的配合量优选为30~80质量%,更优选为40~75质量%,进一步优选为50~70质量%,更进一步优选为53~67质量%。聚合性单体(Z)的配合量为该范围时,中间层中聚合性单体(Z)聚合而成的部分的运动性高,因此中间层具有变得柔软的倾向,更容易形成损耗角正切满足上述要件的中间层。

[0107] 另外,从相同的观点考虑,中间层用树脂组合物中氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)与聚合性单体(Z)的质量比(氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯/聚合性单体)优选为20/80~60/40,更优选为30/70~50/50,进一步优选为35/65~45/55。

[0108] (能量线聚合引发剂(R))

[0109] 中间层用树脂组合物优选进一步含有能量线聚合引发剂(R)。通过含有能量线聚合引发剂(R),能够利用紫外线等能量线更容易地使中间层用树脂组合物固化。能量线聚合引发剂(R)通常也被称为“光聚合引发剂”,因此,在本说明书中,以下也简称为“光聚合引发剂”。

[0110] 作为光聚合引发剂,可以列举例如:苯偶姻化合物、苯乙酮化合物、酰基氧化膦化合物、茂钛化合物、噻吨酮化合物、过氧化物化合物等光聚合引发剂、胺或醌等光敏剂等,更具体而言,可以列举例如:1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮等。

[0111] 这些光聚合引发剂可以使用1种,或者组合使用2种以上。

[0112] 相对于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及聚合性单体的总计100质量份,光聚合引发剂的配合量优选为0.05~15质量份,更优选为0.1~10质量份,进一步优选为0.3~5质量份。

[0113] (其它添加剂)

[0114] 在不损害本发明效果的范围内,中间层用树脂组合物可以含有其它添加剂。作为其它添加剂,可以列举例如:交联剂、抗氧剂、软化剂(增塑剂)、填充剂、防锈剂、颜料、染料等。在配合这些添加剂的情况下,相对于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及聚合性单体的总计100质量份,其它添加剂的配合量优选为0.01~6质量份,更优选为0.1~3质量份。

[0115] 需要说明的是,在不损害本发明效果的范围内,除了氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以外,中间层用树脂组合物还可以含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以外的树脂成分,但优选仅含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯作为树脂成分。

[0116] 中间层用树脂组合物中含有的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以外的树脂成分的含量优选为5质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,更进一步优选为0质量%。

[0117] 另外,中间层也可以由含有其它树脂成分的中间层用树脂组合物形成,由此来代替由氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)形成。例如,中间层可以使用包含非反应性的氨基甲酸酯聚合物或低聚物和聚合性单体的固化性组合物、包含乙烯- $\alpha$ -烯炔共聚物的组合物来形成。非反应性的氨基甲酸酯聚合物或低聚物可以使用公知的物质,作为聚合性单体,可以使用与上述相同的单体。这样的固化性组合物可以含有上述的能量线聚合引发剂。

[0118] 乙烯- $\alpha$ -烯炔共聚物是将乙烯与 $\alpha$ -烯炔单体聚合而得到的。作为 $\alpha$ -烯炔单体,可以列举:乙烯、1-丁烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、1-己烯、2,2-二甲基-1-丁烯、2-甲基-1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、3-甲基-1-己烯、2,2-二甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-戊烯、2,3-二甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、2,2,3-三甲基-1-丁烯、1-辛烯、2,2,4-三甲基-1-辛烯等。这些 $\alpha$ -烯炔单体可以单独使用,或者组合使用2种以上。

[0119] 另外,乙烯- $\alpha$ -烯炔共聚物可以是乙烯、 $\alpha$ -烯炔单体和其它单体聚合而成的共聚物。作为其它单体成分,可以列举例如:乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈,甲基丙烯腈、乙烯基酮等乙烯基化合物;丙烯酸、甲基丙烯酸等不饱和羧酸;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯等不饱和羧酸酯;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等不饱和羧酸酰胺等。这些单体可以单独使用,或者组合使用2种以上。

[0120] <粘合剂层>

[0121] 粘合剂层设置于基材上,另外,在设有中间层的情况下,设置于该中间层上。本发明的粘合剂层至少包含氨基甲酸酯类树脂(A)和能量线固化性化合物(B),所述能量线固化性化合物(B)不与氨基甲酸酯类树脂(A)反应、且分子量为35,000以下。

[0122] 在本发明中,通过使粘合剂层含有氨基甲酸酯类树脂(A),粘合剂层的凝聚力及机械强度提高,因此,在能量线固化后将胶粘带从工件上剥离时,不易在凸块等工件表面产生残糊。另外,通过至少含有能量线固化性化合物(B),可使粘合剂层具有能量线固化性。因此,可使将胶粘带从工件上剥离时的剥离性能良好。另外,通过使能量线固化性化合物(B)为非反应性,可以如后面所述那样降低粘合剂层的储能模量,易于确保对工件表面的凹凸的跟随性。

[0123] 粘合剂层在能量线照射后的断裂应力优选为2.5MPa以上。当断裂应力为2.5MPa以上时,机械强度为足够的值,易于降低上述的残糊。另外,从抑制残糊、且易于提高突起的埋入性、粘合剂层的粘接性及剥离性的观点考虑,上述断裂应力优选为2.8~30MPa,更优选为3.0~25MPa。需要说明的是,断裂应力是按照后面叙述的实施例中记载的方法测得的。

[0124] 需要说明的是,断裂应力可以通过变更氨基甲酸酯类树脂(A)的种类来进行调整。另外,也可以通过后面叙述的光聚合性不饱和键的量来进行调整,存在使粘合剂层中含有的光聚合性不饱和键的量增多时断裂应力增大、减少时断裂应力减小的倾向。同样地,可以通过后面叙述的交联剂成分的量来进行调整,存在使交联剂成分的量增多时断裂应力增大、减少时断裂应力减小的倾向。

[0125] 粘合剂层为能量线固化性,因此,在能量线照射前可以为较软的质地,粘合剂层易于跟随形成于工件表面的凹凸。另外,对于胶粘带而言,通过照射能量线进行固化,可以使粘合力降低,易于从工件上剥离。

[0126] 从抑制胶粘带剥离时的残糊的观点考虑,胶粘带在能量线照射后的粘合力优选为2000mN/25mm以下。特别是在将具有中间层的本发明的胶粘带粘贴于表面具有凸块等大突起(例如高度200 $\mu$ m以上)的工件的情况下,通常处于突起被粘贴于工件表面的胶粘带的中间层所吸收的状态。因此,虽然从其上剥离胶粘带时容易产生残糊,但通过将粘合力设为2000mN/25mm以下,能够容易防止产生这样的残糊。胶粘带在能量线照射后的粘合力优选为50~1750mN/25mm,更优选为100~1500nN/25mm。

[0127] 另外,胶粘带在能量线照射前的粘合力例如大于2000mN/25mm,优选为3000~30000mN/25mm,更优选为3500~9000mN/m。能量线照射前的粘合力为该范围时,对工件表面的粘接性良好,工件的保护性能良好。

[0128] 需要说明的是,胶粘带的粘合力是将胶粘带的粘合剂层面粘贴于硅镜面晶片、于23°C的环境下、以剥离角度180°、剥离速度300mm/分进行剥离时测定的,具体来说是按照后面叙述的实施例中记载的方法测定的。

[0129] 粘合力可以通过变更氨基甲酸酯类树脂(A)、能量线固化性化合物(B)的种类等来进行调整。另外,能量线照射后的粘合力可以通过后面叙述的光聚合性不饱和键的量来进行调整,存在粘合剂组合物中含有的光聚合性不饱和键的量增多时粘合力降低、减少时粘合力增高的倾向。另外,能量线照射后的粘合力也可以如后面所述通过配合含有光聚合性不饱和键的交联剂(C1)、化合物(D)而容易地降低。

[0130] (氨基甲酸酯类树脂(A))

[0131] 氨基甲酸酯类树脂(A)是含有氨基甲酸酯键及脲键中的至少之一的聚合物。另外,本发明的粘合剂层由至少包含氨基甲酸酯聚合物(A')和能量线固化性化合物(B)的氨基甲酸酯类粘合剂组合物(以下,也简称为“粘合剂组合物”)形成,氨基甲酸酯类树脂(A)至少由作为主剂的氨基甲酸酯聚合物(A')构成。另外,氨基甲酸酯类粘合剂组合物可以根据需要进一步含有交联剂(C)、化合物(D)等。

[0132] 氨基甲酸酯类树脂(A)可以是利用交联剂(C)交联而成的树脂。另外,如上所述,氨基甲酸酯类粘合剂组合物除了交联剂(C)以外,还可以含有如化合物(D)等那样直接或间接地键合于氨基甲酸酯聚合物(A')、在粘合剂层中一体地构成氨基甲酸酯类树脂(A)的化合物。

[0133] 需要说明的是,如交联剂(C)及化合物(D)那样直接或间接地键合于氨基甲酸酯聚合物(A')、与氨基甲酸酯聚合物(A')一起在粘合剂层中一体地构成氨基甲酸酯类树脂(A)的化合物被总称为“主剂反应性化合物”。

[0134] 在本发明中,为了确保粘合剂层的粘合性、且以适当的量配合后面叙述的成分(B)

~(E),相对于粘合剂组合物总量,氨基甲酸酯聚合物(A')的配合量优选为30~85质量%,更优选为35~80质量%,进一步优选为37~77质量%。另外,相对于粘合剂组合物总量,主剂反应性化合物与氨基甲酸酯聚合物(A')的配合量总计优选为40~95质量%,更优选为45~94质量%,进一步优选为50~93质量%。

[0135] 氨基甲酸酯类树脂(A)优选具有光聚合性不饱和键。在氨基甲酸酯类树脂(A)具有光聚合性不饱和键时,在工件加工用胶粘带的粘合剂层中,氨基甲酸酯类树脂(A)和能量线固化性化合物(B)均具有光聚合性不饱和键。因此,通过对粘合剂层照射能量线,利用聚合反应在氨基甲酸酯类树脂(A)与能量线固化性化合物(B)之间成键,更易于降低能量线照射后的胶粘带的粘合力,使将胶粘带从工件上剥离时的剥离性变得良好。进而能够更进一步减少将胶粘带从工件上剥离时产生的残糊。另外,与仅利用能量线固化性化合物(B)进行基于能量线照射的粘合剂层固化的情况相比,存在能量线照射后的粘合剂层的强度增高的倾向,更容易抑制残糊的发生。

[0136] 向氨基甲酸酯类树脂(A)中导入光聚合性不饱和键的方法没有特别限定。例如,在光聚合性不饱和键导入前的氨基甲酸酯聚合物(A')具有羟基的情况下,可以使具有能够与羟基反应的官能团和包含(甲基)丙烯酰基等光聚合性不饱和键的官能团的化合物与上述羟基反应,从而导入光聚合性不饱和键。作为上述具有能够与羟基反应的官能团和包含光聚合性不饱和键的官能团的化合物,可以列举例如:甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯等。这样的化合物可以预先使其与氨基甲酸酯聚合物(A')反应,也可以使其预先包含于粘合剂层中,在形成粘合剂层时使其与氨基甲酸酯聚合物(A')反应。

[0137] 另外,如后面所述,作为交联剂(C),使用具有光聚合性不饱和键的交联剂(C1)对氨基甲酸酯聚合物(A')进行交联,由此可以向氨基甲酸酯类树脂(A)中导入光聚合性不饱和键。另外,还可以利用后面叙述的化合物(D)向氨基甲酸酯类树脂(A)中导入光聚合性不饱和键。

[0138] <氨基甲酸酯聚合物(A')>

[0139] 氨基甲酸酯聚合物(A')可以举出含有氨基甲酸酯键及脲键中的至少之一的聚合物,具体可以举出使多元醇及多异氰酸酯化合物反应而得到的末端具有羟基的聚氨酯多元醇。另外,氨基甲酸酯聚合物(A')可以使用使多元醇及多异氰酸酯化合物反应而得到的末端为异氰酸酯的氨基甲酸酯聚合物。

[0140] 作为氨基甲酸酯聚合物(A')所使用的多元醇,可以列举聚酯多元醇及聚醚多元醇。

[0141] 作为聚酯多元醇,可以使用公知的聚酯多元醇。聚酯多元醇是酸成分与二醇成分及多元醇成分中的至少一者形成的酯,作为酸成分,可以列举:对苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、偏苯三酸等。另外,作为二醇成分,可以列举:乙二醇、丙二醇、二乙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3'-二羟甲基庚烷、聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、丁基乙基戊二醇,作为多元醇成分,可以列举:甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。

[0142] 另外,也可以是将聚己内酯、聚( $\beta$ -甲基- $\gamma$ -戊内酯)、聚戊内酯等内酯类开环聚合而得到的聚酯多元醇等。

[0143] 另外,作为聚醚多元醇,可以使用公知的聚醚多元醇。例如,可以使用如下聚醚多

元醇,所述聚醚多元醇是使用以水、丙二醇、乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷等低分子量多元醇作为引发剂、使环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃等环氧化合物聚合而得到的,具体可以使用聚丙二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等官能团数为2以上的聚醚多元醇。

[0144] 作为多异氰酸酯化合物,可以列举:公知的芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、芳香脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯等。作为芳香族多异氰酸酯,可以列举:1,3-苯二异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、2,4,6-三异氰酸酯基甲苯、1,3,5-三异氰酸酯基苯、联二茴香胺二异氰酸酯(dianisidine diisocyanate)、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯等。

[0145] 作为脂肪族多异氰酸酯,可以列举:三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等。

[0146] 作为芳香脂肪族多异氰酸酯,可以列举: $\omega, \omega'$ -二异氰酸酯基-1,3-二甲基苯、 $\omega, \omega'$ -二异氰酸酯基-1,4-二甲基苯、 $\omega, \omega'$ -二异氰酸酯基-1,4-二乙基苯、四甲基苯二亚甲基-1,4-二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基-1,3-二异氰酸酯等。

[0147] 作为脂环族多异氰酸酯,可以列举:3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯、1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二(环己基异氰酸酯)、1,4-二(异氰酸酯基甲基)环己烷、1,4-二(异氰酸酯基甲基)环己烷等。

[0148] 另外,上述多异氰酸酯化合物可以组合使用上述多异氰酸酯化合物的三羟甲基丙烷加成物、与水反应而得到的缩二脲体、含有异氰脲酸酯环的3聚物等。

[0149] 作为多异氰酸酯化合物,优选4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)等。

[0150] 另外,聚氨酯多元醇可以是除了多元醇和多官能异氰酸酯以外还与乙二胺、N-氨基乙醇胺、异佛尔酮二胺、苯二甲胺等二胺反应而成的聚氨酯多元醇。另外,作为多元醇,除了上述的聚酯多元醇、聚醚多元醇以外,还可以使用乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、丁基乙基戊二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。

[0151] 需要说明的是,多元醇及多异氰酸酯化合物的反应通常在叔胺类化合物、有机金属类化合物等催化剂的存在下进行。

[0152] 作为氨基甲酸酯聚合物(A'),并不限于上述的例子,例如,也可能是迈克尔加成型氨基甲酸酯聚合物。

[0153] 作为迈克尔加成型氨基甲酸酯聚合物,可以举出例如以下的(1)、(2)这样的聚合物。

[0154] (1)使氨基化合物与氨基甲酸酯预聚物反应而得到的聚合物,所述氨基甲酸酯预聚物是使上述多元醇与多异氰酸酯化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基(-NCO),所述氨基化合物是使多胺与不饱和化合物发生迈克尔加成反应而得到的。

[0155] (2)使不饱和化合物与聚氨酯脲发生迈克尔加成反应而得到的聚合物,所述聚氨酯脲是上述多元醇、多异氰酸酯化合物及多胺反应而得到的,且在末端具有伯氨基或仲氨基。

基。

[0156] 作为在迈克尔加成型氨基甲酸酯聚合物中使用的多胺,可以使用公知的多胺,具体可以列举:乙二胺、丙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、三氨基丙烷、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、甲苯二胺、胍、哌嗪等脂肪族多胺、异佛尔酮二胺、二环己基甲烷-4,4'-二胺等脂环族多胺、及苯二胺、苯二甲胺等芳香族多胺。另外,还可以使用2-羟乙基乙二胺、N-(2-羟乙基)丙二胺、(2-羟乙基亚丙基)二胺、(二-2-羟乙基亚乙基)二胺、(二-2-羟乙基亚丙基)二胺、(2-羟丙基亚乙基)二胺、(二-2-羟丙基亚乙基)二胺等分子内具有羟基的二胺类及将二聚酸的羧基转化为氨基的二聚二胺、在两个末端具有丙氧基胺且由下述通(2)所示的聚氧亚烷基二醇二胺等。

[0157] 
$$H_2-NCH_2-CH_2-CH_2-O(C_nH_{2n}-O)_m-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 \quad (2)$$

[0158] (需要说明的是,在式(2)中,n表示2~4的任意整数,m表示2~50的任意整数。)

[0159] 另外,作为多胺,还可以使用末端具有伯氨基或仲氨基的树枝状聚合物(dendrimer)。

[0160] 在上述的多胺中,从容易控制反应的观点考虑,优选异佛尔酮二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、六亚甲基二胺。

[0161] 另外,为了对氨基甲酸酯聚合物进行改性,可以使用迈克尔加成型氨基甲酸酯聚合物中使用的不饱和化合物。因此,可以根据改性的目的任意选择待使用的不饱和化合物的种类。作为不饱和化合物,可以列举例如:(甲基)丙烯酸类不饱和化合物、酰胺类不饱和化合物、脂肪酸乙烯酯类不饱和化合物、乙烯基醚类不饱和化合物、 $\alpha$ -烯烃类不饱和化合物、烯丙基类不饱和化合物、乙酸烯丙酯类不饱和化合物、乙烯基氰类不饱和化合物、苯乙烯或乙烯基苯类不饱和化合物等。

[0162] 可以根据改性的目的而任意选择待使用的不饱和化合物的种类,但优选着眼于不饱和化合物所具有的官能团来选择。作为这样的不饱和化合物所具有的官能团,可以示例出烷基、聚亚烷基二醇基、烷氧基、苯氧基、羟基、羧基、全氟烷基、烷氧基甲硅烷基、环氧基、及酰胺基、二烷基氨基、季铵盐基等含氮基团等,为了如上所述使氨基甲酸酯聚合物(A')中含有羟基,优选具有羟基。

[0163] 需要说明的是,作为不饱和化合物的具体例子,这些化合物可以使用例如日本特开2002-121256号公报(欧州公开公报EP1146061A1)中记载的化合物。

[0164] 本发明所使用的氨基甲酸酯聚合物(A')的重均分子量优选为10,000~300,000,更优选为30,000~150,000。通过使重均分子量为10,000以上,可提高粘合剂层的凝聚力,能够获得更高的抑制残糊的效果。另外,通过使重均分子量为300,000以下,存在以下优点:在由粘合剂组合物形成粘合剂层时用溶剂进行稀释、或加热使其熔融,从而不易导致粘度升高至影响工艺适应性的程度。

[0165] (能量线固化性化合物(B))

[0166] 本发明所使用的能量线固化性化合物(B)与氨基甲酸酯类树脂(A)不反应、且具有光聚合性不饱和键。

[0167] 这里,不反应是指,除了“光聚合性不饱和键”以外,不仅不含有与氨基甲酸酯聚合物(A')反应的官能团,也不含有与主剂反应性化合物反应的官能团,化合物(B)是不与粘合剂层中氨基甲酸酯类树脂(A)反应的化合物。

[0168] 即,能量线固化性化合物(B)是在通过使氨基甲酸酯聚合物(A')、交联剂(C)、及根据需要使用其它成分(例如(D)成分)进行反应而形成粘合剂层时,不与这些(A')、(C)、(D)成分反应的化合物。

[0169] 由此,能量线固化性化合物(B)作为粘合剂层中不构成氨基甲酸酯类树脂(A)的成分而存在。对于氨基甲酸酯聚合物而言,通常凝聚力高且储能模量也高,在单独的情况下难以埋入工件表面的凸块等突起,在本发明中,通过配合不构成氨基甲酸酯聚合物链的能量线固化性化合物(B),使粘合剂层的储能模量降低,易于确保对凸块的埋入性。

[0170] 需要说明的是,在本发明中,光聚合性不饱和键是指通过能量线照射而反应的不饱和键,通常是烯属双键,优选为(甲基)丙烯酰基中含有的碳-碳双键。

[0171] 能量线固化性化合物(B)的分子量为35,000以下。分子量大于35,000时,难以使粘合剂层的储能模量降低,难以确保对凸块的埋入性。另外,存在与氨基甲酸酯类树脂(A)的相容性变差的隐患。能量线固化性化合物(B)的分子量优选为150~35,000,进一步优选为200~34,000。需要说明的是,分子量在能够确定式量时是指其式量,在不能确定式量时是指重均分子量。

[0172] 能量线固化性化合物(B)的配合量根据使用的化合物而不同,相对于氨基甲酸酯类树脂(A)100质量份(即,是指氨基甲酸酯聚合物(A')及主剂反应性化合物的总计100质量份,以下相同),通常为1~120质量份,优选为2~100质量份,更优选为4~90质量份。通过将能量线固化性化合物(B)的配合量设为这样的范围,易于得到兼具对工件表面的跟随性和抑制残糊的粘合剂层。

[0173] 作为能量线固化性化合物(B)的具体化合物,可以举出具有(甲基)丙烯酰基的化合物。一分子能量线固化性化合物(B)中的(甲基)丙烯酰基(光聚合性不饱和键)官能团只要为1个以上即可,优选为2个以上,更优选为2~12个。

[0174] 另外,作为本发明所使用的能量线固化性化合物(B)的具体例子,可以列举选自(甲基)丙烯酸酯单体(B1)及氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)中的至少1种。

[0175] (甲基)丙烯酸酯单体(B1)是在分子中具有(甲基)丙烯酰基的化合物,其(甲基)丙烯酰基的数量优选为2个以上,更优选为3~6个。特别是在氨基甲酸酯类树脂(A)不具有光聚合性不饱和键的情况下,优选粘合剂层含有(甲基)丙烯酰基的数量为4个以上的(甲基)丙烯酸酯单体(B1),以便在对粘合剂层照射能量线后容易使胶粘带的粘合力降低。

[0176] 作为(甲基)丙烯酸酯单体(B1),可以列举例如,多元醇的全部羟基与(甲基)丙烯酸形成了酯而得到的完全酯化物的多官能(甲基)丙烯酸酯。这里,多元醇的碳原子数优选为4~10。另外,(甲基)丙烯酸酯单体(B1)的分子量优选为150~1000,更优选为200~800。

[0177] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯的具体化合物,可以列举:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯等,其中,优选季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0178] 需要说明的是,(甲基)丙烯酸酯单体(B1)能够确定结构,分子量是指其式量。

[0179] (甲基)丙烯酸酯单体(B1)在较少的配合量时也能够防止残糊,且可以通过能量线固化而使粘合力适当降低,因此优选。

[0180] 另外,具体而言,相对于氨基甲酸酯类树脂(A)100质量份,(甲基)丙烯酸酯单体(B1)的配合量优选为1~20质量份,更优选为2~15质量份,进一步优选为3~10质量份。通

过将能量线固化性化合物(B)设为这样的配合量,能够适当地防止粘合剂层的残糊,且可以通过能量线照射而使粘合剂层的粘合力适当降低。

[0181] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)是具有氨基甲酸酯键、且末端具有(甲基)丙烯酰基的聚合物。作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2),可以列举:通过多元醇化合物与多异氰酸酯化合物的反应生成末端异氰酸酯氨基甲酸酯聚合物,并使其末端的官能团与具有(甲基)丙烯酰基的化合物反应而得到的化合物等。这样的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)由于(甲基)丙烯酰基的作用而具有能量线固化性。

[0182] 需要说明的是,为了得到氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)而使用的多元醇化合物、多异氰酸酯化合物及具有(甲基)丙烯酰基的化合物可以从上述的中间层的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(X)所使用的多元醇化合物、多异氰酸酯化合物及具有(甲基)丙烯酰基的化合物中分别适当选择使用,这里省略其具体说明。

[0183] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)具有(甲基)丙烯酰基,其1分子中的(甲基)丙烯酰基官能团优选为2个以上,更优选为2~12个,进一步优选为2~10个。由此,通过使其多官能化,可以易于通过能量线固化而使粘合力降低。

[0184] 另外,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)的分子量为35000以下,优选为2000~35000,更优选为5000~34000。需要说明的是,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)的分子量是指重均分子量。通过将氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的分子量设为这样的范围,可使粘合剂层的储能模量降低,易于确保对工件表面凹凸的跟随性。另外,可以抑制粘合剂层中的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)的移动,提高胶粘带的经时稳定性。

[0185] 在能量线固化性化合物(B)为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)的情况下,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)的配合量相对于氨基甲酸酯类树脂(A)100质量份优选为30~120质量份,更优选为40~100质量份,进一步优选为50~90质量份。通过将氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B2)设为这样的配合量,可良好地保持粘合剂层的粘合性能,且易于确保埋入性。另外,可通过能量线固化充分降低粘合力,进而易于使残糊降低。

[0186] (交联剂(C))

[0187] 本发明的粘合剂组合物优选进一步含有交联剂(C)。交联剂(C)是与氨基甲酸酯聚合物(A')反应而使氨基甲酸酯聚合物(A')交联的物质。通过使粘合剂组合物含有交联剂(C),可提高交联密度,易于形成机械强度高的粘合剂层。另外,也可易于防止剥离胶粘带时的残糊等。

[0188] 作为交联剂(C),在氨基甲酸酯聚合物(A')具有羟基的情况下,优选具有2个以上异氰酸酯基的交联剂,以便与该羟基进行反应。需要说明的是,在粘合剂组合物含有交联剂的情况下,通常通过涂布后加热来进行交联。

[0189] 另外,反之,也可以是氨基甲酸酯聚合物(A')具有异氰酸酯基,交联剂(C)具有羟基。对于氨基甲酸酯聚合物(A')而言,从其制造方法上来说,通常具有羟基或异氰酸酯基,因此优选氨基甲酸酯聚合物(A')与交联剂(C)通过氨基甲酸酯键键合。

[0190] 作为本发明中能够使用的交联剂(C),优选使用含有光聚合性不饱和键的交联剂(C1)。

[0191] 另外,含有光聚合性不饱和键的交联剂(C1)优选为具有2个以上的异氰酸酯基和(甲基)丙烯酰基的化合物,更优选使用至少具有2个异氰酸酯基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯

酸酯。

[0192] 该氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的重均分子量优选为500~2000,更优选为700~1000。另外,在一分子交联剂(C1)具有2个以上光聚合性不饱和键的情况下,存在一分子交联剂(C1)中的光聚合性不饱和键容易彼此聚合的倾向。因此,难以发生交联剂(C1)所具有的光聚合性不饱和键与其它分子所具有的光聚合性不饱和键的反应,有时通过对粘合剂层照射能量线而使胶粘带的粘合力降低的效果小。因此,作为交联剂(C1),优选一分子中具有1个光聚合性不饱和键。另外,作为交联剂(C1)使用的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,可以列举例如:DAICEL-ALLNEX公司制造的“EBECRYL 4150”。

[0193] 在本实施方式中,通过使用具有光聚合性不饱和键的交联剂(C1),在粘合剂层中使氨基甲酸酯类树脂(A)具有光聚合性不饱和键。

[0194] 作为含有羟基及光聚合性不饱和键的交联剂,可以列举例如:在侧链具有羟基及(甲基)丙烯酰基的丙烯酸聚合物。在该情况下,利用交联剂(C1)交联而成的氨基甲酸酯类树脂(A)成为所谓的丙烯酸氨基甲酸酯树脂,本发明的氨基甲酸酯类树脂(A)中也包括这样的丙烯酸氨基甲酸酯树脂。

[0195] 相对于氨基甲酸酯类树脂(A)100质量份,含有光聚合性不饱和键的交联剂(C1)的配合量优选为5~60质量份,更优选为10~50质量份,进一步优选为15~45质量份。通过将交联剂(C1)设为这样的配合量,可以使粘合剂层的交联密度变得良好,而且能够将适当量的光聚合性不饱和键导入到氨基甲酸酯类树脂(A)中。

[0196] 另外,粘合剂组合物也可以含有不含光聚合性不饱和键的交联剂(C2)作为交联剂(C)。作为交联剂(C2),在氨基甲酸酯聚合物(A')具有羟基的情况下,可以从上述列举的用于合成氨基甲酸酯聚合物(A')而使用的多异氰酸酯化合物中适当选择使用。另外,在交联前的聚合物(A')具有异氰酸酯基的情况下,可以使用公知的多元醇作为交联剂(C2)。通过使粘合剂组合物含有交联剂(C2),可以充分提高粘合剂层的交联密度。

[0197] 交联剂(C)可以全部是具有光聚合性不饱和键的交联剂(C1),也可以全部是不含光聚合性不饱和键的交联剂(C2),优选含有具有光聚合性不饱和键的交联剂(C1),更优选含有交联剂(C1)和交联剂(C2)两者。

[0198] 相对于氨基甲酸酯类树脂(A)100质量份,不含光聚合性不饱和键的交联剂(C2)的配合量优选为0.2~15质量份,更优选为0.5~10质量份。另外,如上所述,在组合使用交联剂(C1)的情况下,不含光聚合性不饱和键的交联剂(C2)的配合量可以较少,相对于氨基甲酸酯类树脂(A)100质量份,优选为0.2~5质量份,更优选为0.5~2质量份。

[0199] (化合物(D))

[0200] 在粘合剂组合物含有交联剂(C)的情况下,优选还含有化合物(D),所述化合物(D)具有光聚合性不饱和键和能够与交联剂(C)反应的反应性官能团。具有反应性官能团的化合物(D)在氨基甲酸酯聚合物(A')与交联剂(C)反应而形成氨基甲酸酯聚合物链时,与交联剂(C)发生反应。

[0201] 在粘合剂组合物含有化合物(D)时,可利用化合物(D)向氨基甲酸酯类树脂(A)中导入光聚合性不饱和键。因此,在通过能量线使粘合剂层固化时,可容易地使粘合剂层的粘合力降低,还可以容易地防止残糊等。另外,还具有易于使胶粘带的性能经时稳定的效果。

[0202] 作为化合物(D)所含有的反应性官能团,可以列举:异氰酸酯基、羟基。另外,作为

化合物(D),可以列举具有羟基和(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯单体。1分子化合物(D)中的(甲基)丙烯酰基(即光聚合性不饱和键)官能团的数量优选为1分子中含有2个以上,更优选为2~5个。

[0203] 作为成分(D)而使用的(甲基)丙烯酸酯单体的分子量优选为150~3,000,更优选为200~2,000。

[0204] 作为成分(D)而使用的(甲基)丙烯酸酯单体可以举出多元醇与(甲基)丙烯酸的部分酯化物的多官能(甲基)丙烯酸酯。这里,多元醇的碳原子数优选为4~10。作为具体的化合物,可以示例出:季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等,其中优选季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

[0205] 相对于氨基甲酸酯类树脂(A)100质量份,化合物(D)的配合量优选为1~30质量份,更优选为2~20质量份,进一步优选为3~15质量份。通过在这样的范围配合化合物(D),可不对粘合剂层的粘合性能造成不良影响,易于通过能量线的固化来降低粘合力,也易于防止残糊。另外,在能量线固化性化合物(B)含有(甲基)丙烯酸酯单体(B1)的情况下,通常优选使用化合物(D)。由此,在组合使用化合物(D)和(甲基)丙烯酸酯单体(B1)时,可进一步发挥本发明的效果。

[0206] (能量线聚合引发剂(E))

[0207] 粘合剂组合物优选还含有能量线聚合引发剂(E)。通过使粘合剂层含有能量线聚合引发剂(E),可以容易地通过能量线照射进行固化。作为能量线聚合引发剂(E),可以从上述列举的中间层用树脂组合物所能够使用的光聚合引发剂中适当选择使用。

[0208] 相对于具有光聚合性不饱和键的氨基甲酸酯聚合物(A')、交联剂(C1)、能量线固化性化合物(B)、化合物(D)等具有光聚合性不饱和键的化合物的总计100质量份,能量线聚合引发剂(E)的配合量优选为0.05~25质量份,更优选为0.1~20质量份,进一步优选为0.3~15质量份。

[0209] 需要说明的是,粘合剂组合物可以含有氨基甲酸酯类粘合剂中以往使用的其它添加剂,可以含有碳酸钙、氧化钛等填充剂、着色剂、抗氧剂、消泡剂、光稳定剂等。

[0210] 粘合剂层的厚度可以根据晶片表面的凸块高度等、粘贴胶粘带的被粘附面的表面状态而适当调整,优选为2~150 $\mu\text{m}$ ,更优选为5~100 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为8~50 $\mu\text{m}$ 。

[0211] <剥离材料>

[0212] 设置于粘合剂层上的剥离材料、后面叙述的制造方法的工序中使用的剥离材料可使用进行了单面剥离处理的剥离片、进行了双面剥离处理的剥离片等,可以列举在剥离材料用基材上涂布有剥离剂的剥离材料等。

[0213] 作为剥离材料用基材,可以列举例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂等聚酯树脂膜、聚丙烯树脂、聚乙烯树脂等聚烯烃树脂膜等塑料膜等。

[0214] 作为剥离剂,可以列举例如:有机硅类树脂、烯炔类树脂、异戊二烯类树脂、丁二烯类树脂等橡胶类弹性体、长链烷基类树脂、醇酸类树脂、含氟类树脂等。

[0215] 另外,剥离材料的厚度没有特别限定,优选为5~200 $\mu\text{m}$ ,更优选为10~120 $\mu\text{m}$ 。

[0216] [胶粘带的制造方法]

[0217] 本发明的胶粘带的制造方法没有特别限制,可以通过公知的方法制造。

[0218] 中间层例如可以通过以下方式形成：在基材的一面直接涂布中间层用树脂组合物的溶液而形成涂布膜，然后根据需要进行干燥，并进行固化处理。另外，中间层可以通过以下方式形成：在剥离材料的剥离处理面涂布中间层用树脂组合物的溶液而形成涂布膜，然后根据需要进行干燥，进行半固化处理，由此在剥离材料上形成半固化层，将该半固化层粘贴于基材，并使半固化层完全固化。此时，可以在将半固化层完全固化之前或固化之后适当除去剥离材料。需要说明的是，中间层的固化优选对涂布膜照射能量线而使其聚合固化，能量线优选为紫外线。另外，在使用烯烃类材料形成中间层时，可以通过挤出成型等来形成中间层。

[0219] 另外，粘合剂层优选在涂布粘合剂组合物后对粘合剂组合物进行加热、交联、且根据需要进行干燥而形成。此时，粘合剂组合物可以直接涂布在中间层或基材上，也可以涂布于剥离材料的剥离处理面上而形成粘合剂层，然后将粘合剂层贴合于中间层或基材上来形成。可以根据需要将配置在粘合剂层上的剥离材料剥离。

[0220] 在形成中间层、粘合剂层时，可在中间层用树脂组合物或粘合剂组合物中进一步配合有机溶剂，制成中间层用树脂组合物或粘合剂组合物的稀释液。作为使用的有机溶剂，可以列举例如：甲乙酮、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、二噁烷、环己烷、正己烷、甲苯、二甲苯、正丙醇、异丙醇等。

[0221] 需要说明的是，这些有机溶剂可以直接使用中间层用树脂组合物或粘合剂组合物中含有的各成分的合成时所使用的有机溶剂，也可以添加其以外的1种以上的有机溶剂。

[0222] 中间层用树脂组合物或粘合剂组合物可以通过公知的涂布方法进行涂布。作为涂布方法，可以列举例如：旋涂法、喷涂法、棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、刮板涂布法、模涂法、凹版涂布法等。

[0223] [胶粘带的使用方法]

[0224] 本发明的胶粘带粘贴于各种工件，在加工工件时使用，优选粘贴于具有凹凸、突起的工件面来使用。

[0225] 另外，更优选粘贴于半导体晶片表面、特别是形成了凸块的晶片表面，作为半导体晶片表面保护用胶粘带来使用。另外，进一步优选将胶粘带粘贴于半导体晶片表面，在随后的晶片背面磨削时作为保护形成于晶片表面的电路的背磨胶带来使用。在本发明的胶粘带具有中间层的情况下，即使在晶片表面具有由凸块等形成的高低差，埋入性也良好，因此晶片表面的保护性能良好。在该情况下，将胶粘带粘贴于半导体晶片的表面时的胶粘带温度为例如40~80℃左右，优选为50~70℃。

[0226] 在本发明中，粘合剂层为能量线固化型，粘贴于半导体晶片等工件表面的胶粘带在照射能量线而进行了能量线固化后，从工件表面上剥离。因此，对于胶粘带而言，由于在使粘合力降低后被剥离，因此其剥离性良好。另外，如上所述剥离固化后的胶粘带时，不容易发生残糊。

[0227] 需要说明的是，胶粘带在用于半导体晶片用途时，并不限于背磨片，也可以用于其它的用途。例如，也可以将胶粘带粘贴于晶片背面，作为在切割晶片时保持晶片的切割片来使用。在该情况下，晶片可以是形成了贯通电极的工件等在晶片背面形成了凸块等突起、凹凸的工件。

[0228] 实施例

[0229] 以下,基于实施例对本发明进一步详细地进行说明,但本发明并不受这些例子的限制。

[0230] 本发明中的测定方法、评价方法如下所述。

[0231] [重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)]

[0232] 使用凝胶渗透色谱装置(产品名“HLC-8220”、东曹株式会社制造),在下述条件下测定,使用测定并换算成标准聚苯乙烯的值。

[0233] (测定条件)

[0234] 色谱柱:“TSK guard column HXL-H”“TSK gel GMHXL( $\times 2$ )”“TSK gel G2000HXL”(均为东曹株式会社制造)

[0235] 柱温:40℃

[0236] 洗脱溶剂:四氢呋喃

[0237] 流速:1.0mL/分

[0238] [损耗角正切( $\tan\delta$ )]

[0239] 以喷流模头(fountain die)方式将各实施例及比较例中使用的中间层用树脂组合物涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯膜类剥离膜(琳得科株式会社制造、产品名“SP-PET381031”、厚度38 $\mu\text{m}$ )上,形成了涂膜。然后,从涂膜侧照射紫外线,形成了半固化层。

[0240] 需要说明的是,作为紫外线照射装置,使用传送带式紫外线照射装置(Eyegraphics公司制造、产品名“ECS-4011GX”),作为紫外线源,使用高压水银灯(Eyegraphics公司制造、产品名“H04-L41”),作为照射条件,在光波长365nm的照度112mW/cm<sup>2</sup>、光量177mJ/cm<sup>2</sup>(利用Eyegraphics公司制造的紫外线光量计“UVPF-A1”进行测定)的条件下进行了紫外线照射。

[0241] 在形成的半固化层上层压聚对苯二甲酸乙二醇酯膜类剥离膜(琳得科株式会社制造、产品名“SP-PET381031”、厚度38 $\mu\text{m}$ ),并进一步进行紫外线照射(使用上述的紫外线照射装置、紫外线源,作为照射条件,照度271mW/cm<sup>2</sup>、光量1,200mJ/cm<sup>2</sup>),使其完全固化,形成了两面粘贴有剥离膜的厚度200 $\mu\text{m}$ 的中间层。

[0242] 准备5个这样形成的中间层,剥离PET类剥离膜,将剥离面彼此叠合,依次叠层,由此制备了中间层叠层体(厚度1,000 $\mu\text{m}$ )。

[0243] 接着,将得到的中间层叠层体冲裁成直径10mm的圆形,得到了用于测定粘弹性的试样。利用粘弹性测定装置(TA Instruments公司制造、产品名“ARES”)对上述试样施加频率1Hz的应变,以4℃/分的升温速度测定-50~150℃的储能模量( $G'$ ),得到了50℃时的损耗角正切( $\tan\delta$ )。

[0244] [断裂应力]

[0245] 制备了两面粘贴有聚对苯二甲酸乙二醇酯类剥离膜(琳得科株式会社制造、产品名“SP-PET381031”)的粘合剂层(厚度200 $\mu\text{m}$ )。这里,利用与实施例、比较例相同的方法在一个剥离膜上形成厚度变更为40 $\mu\text{m}$ 的粘合剂层,然后,将另一剥离膜粘贴于粘合剂层。准备5个夹在这样的剥离膜中的粘合剂层,使剥离一个剥离膜而露出的粘合剂层的表面彼此对置,进行叠层。重复该步骤,由此得到了5层粘合剂层叠层而成的厚度200 $\mu\text{m}$ 的粘合剂层。使用琳得科株式会社制造的UV照射装置“RAD-2000m/12”,在照度220mW/cm、照射速度15mm/秒的条件下对夹在2片剥离膜之间的粘合剂层叠层体照射紫外线,然后将粘合剂层的固化物

切成15mm×150mm。接着,将用于膜拉伸的标签粘贴于两端25mm部分,制作了测定对象部分为15mm×100mm的长方形样品。测定了用株式会社岛津制作所制造的“Autograph AG-IS500N”以拉伸速度200mm/分测定时的断裂应力。

[0246] [能量线照射前的粘合力]

[0247] 将实施例及比较例的胶粘带均等地切成25mm宽度,并将胶粘带暂时放置于作为被粘附物的硅镜面晶片上,使重1kg的辊在其上往返1次,通过施加自重带来的负载来进行粘贴。在粘贴后,于23℃、相对湿度50%的环境下保管1小时,然后使用拉伸试验机(ORIENTEC公司制造,产品名“TENSILON”)以剥离角度180°、剥离速度300mm/分剥离胶粘带,测定了此时的粘合力。

[0248] [能量线照射后的粘合力]

[0249] 将实施例及比较例的胶粘带均等地切成25mm宽度,并将胶粘带暂时放置于作为被粘附物的硅镜面晶片上,使重1kg的辊在其上往返1次,通过施加自重带来的负载来进行粘贴。在粘贴后,于23℃、相对湿度50%的环境下保管1小时,用琳得科株式会社制造的UV照射装置“RAD-2000m/12”以照度220mW/cm、照射速度15mm/秒从胶粘带侧照射紫外线,然后在23℃、相对湿度50%的环境下放置5分钟,然后使用拉伸试验机(ORIENTEC公司制造,产品名“TENSILON”)以剥离角度180°、剥离速度300mm/分剥离胶粘带,测定了此时的粘合力。

[0250] [埋入性评价]

[0251] 使用琳得科株式会社制造的层压机“RAD-3510F/12”将实施例及比较例中制作的胶粘带粘贴于带有凸块高度250μm、间距500μm、俯视直径300μm的球状凸块的晶片(Waltz公司制造、8英寸晶片、凸块规格Sn/Ag/Cu=96.5/3/0.5质量%、晶片表面材质SiO<sub>2</sub>)。需要说明的是,在粘贴时,将装置的层压台和层压辊设定为60℃。在层压后,使用琳得科株式会社制造的UV照射装置“RAD-2000m/12”以照度220mW/cm、照射速度15mm/秒从胶粘带侧照射紫外线。使用数码显微镜(KEYENCE公司制造、产品名“VHX-1000”),对于粘贴有这样得到的胶粘带的评价晶片测定了从基材侧至凸块周边所产生的圆形空隙的直径,按照下式计算出埋入性。

[0252] 埋入性=空隙的直径/凸块直径×100[%]

[0253] 将计算出的埋入性具有110%以上且低于130%的适度空隙的情况作为最优,按照以下的评价基准进行了评价。

[0254] A:埋入性=110%以上且低于130%

[0255] B:埋入性=130%以上且低于140%

[0256] C:埋入性=低于110%或140%以上

[0257] [对凸块的残糊评价]

[0258] 在23℃、相对湿度50%的环境下,使用拉伸试验机(ORIENTEC公司制造,产品名“TENSILON”),以拉伸速度120mm/分从与上述埋入性评价试验同样地制作的粘贴有胶粘带的评价晶片上剥离了胶粘带。在剥离后,使用KEYENCE公司制造的电子显微镜“VE-9800”对晶片观察了晶片的凸块部分,确认了有无残糊。

[0259] [带有中间层的基材的制作]

[0260] 配合单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯40质量份、丙烯酸异冰片酯(IBXA)45质量份、丙烯酸羟基丙酯(HPA)15质量份、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(昭和电工株式会社、产品名

“Karenz MTPE1”、含有4个仲硫醇基的化合物、固体成分浓度100质量份%) 3.5质量份、交联剂1.8质量份、以及作为光聚合引发剂的2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(BASF公司制造、产品名“DAROCUR 1173”、固体成分浓度100质量份%) 1.0质量份,制备了中间层用树脂组合物。以喷流模头方式将该中间层用树脂组合物涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯膜类剥离膜(琳得科株式会社制造、产品名“SP-PET381031”、厚度38 $\mu\text{m}$ )上,形成了涂膜。

[0261] 然后,从涂膜侧照射紫外线,形成了半固化层。需要说明的是,作为紫外线照射装置,使用传送带式紫外线照射装置(Eyegraphics公司制造、产品名“ECS-401GGX”),作为紫外线源,使用高压水银灯(Eyegraphics公司制造、产品名“H04-L41”),作为照射条件,在光波长365nm的照度112mW/cm<sup>2</sup>、光量177mJ/cm<sup>2</sup>(利用Eyegraphics公司制造、产品名“UVPF-A1”进行测定)的条件下进行了紫外线照射。

[0262] 将由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)类膜(东洋纺株式会社制造、产品名“Cosmo Shine A4100”、厚度50 $\mu\text{m}$ )形成的基材层压于所形成的半固化层上,进一步从PET膜侧进行紫外线照射(使用上述的紫外线照射装置、紫外线源,作为照射条件,照度271mW/cm<sup>2</sup>、光量1200mJ/cm<sup>2</sup>),使其完全固化,在基材的PET膜上形成厚度300 $\mu\text{m}$ 的中间层,得到了带有中间层的基材。

[0263] 需要说明的是,以频率1Hz测定的50℃下的中间层的损耗角正切( $\tan\delta$ )为1.92。

[0264] 需要说明的是,在以下的实施例、比较例中,各质量份表示将用稀释液稀释后的值换算为固体成分的值。

[0265] [实施例1]

[0266] 作为氨基甲酸酯聚合物(A'),准备具有氨基甲酸酯骨架、且具有多个羟基的聚氨酯多元醇(TOYOCEM公司制造、产品名“SH-101”、重均分子量:100,000),向该氨基甲酸酯聚合物(A')100质量份中添加作为交联剂(C1)的具有多个异氰酸酯基的氨基甲酸酯丙烯酸酯(DAICEL-ALLNEX公司制造、产品名“EBECRYL4150”、重均分子量:1,040)32质量份、作为能量线固化性化合物(B)的季戊四醇四丙烯酸酯(式量:352)及作为化合物(D)的季戊四醇三丙烯酸酯(式量:298)的混合物(质量比(C:D)=40:60)(新中村化学株式会社制造、产品名“A-TMM-3LM-N”)17质量份、作为能量线聚合引发剂(E)的2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(BASF公司制造、产品名“Irgacure651”)5质量份、作为交联剂(C2)的多异氰酸酯化合物(TOYOCEM公司制造的“T-501B”)1质量份,进行10分钟的搅拌,用甲苯稀释,制备了固体成分浓度40质量%的粘合剂组合物。

[0267] 接着,将制备的粘合剂组合物涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯类剥离膜(琳得科株式会社制造、产品名“SP-PET381031”、厚度38 $\mu\text{m}$ )上,在100℃下加热2分钟,使其干燥,在剥离膜上形成了厚度10 $\mu\text{m}$ 的粘合剂层。

[0268] 然后,将先前制作的带有中间层的基材上的剥离膜除去,将剥离膜上的粘合剂层贴合于露出的中间层上,然后将宽度方向上的端部的不需要部分裁切除去,得到了依次设有基材、中间层、粘合剂层及剥离膜的胶粘带。将该胶粘带的评价结果示于表1。

[0269] [实施例2]

[0270] 将氨基甲酸酯聚合物(A')变更为TOYOCEM公司制造的产品名“SP-205”(重均分子量:98,000),制备了粘合剂组合物,除此以外,按照与实施例1相同的步骤制作了胶粘带。

[0271] [实施例3]

[0272] 将“A-TMM-3LM-N”17质量份变更为作为能量线固化性化合物(B)的氨基甲酸酯丙烯酸酯(根上工业株式会社制造、产品名“UN-6200”、2官能团、重均分子量6,270)100质量份,制备了粘合剂组合物,除此以外,按照与实施例1相同的步骤制作了胶粘带。

[0273] [实施例4]

[0274] 将氨基甲酸酯聚合物(A')变更为TOYOICHEM公司制造的产品名“SP-205”,制备了粘合剂组合物,除此以外,按照与实施例3相同的步骤制作了胶粘带。

[0275] [实施例5]

[0276] 将“A-TMM-3LM-N”17质量份变更为作为能量线固化性化合物(B)的氨基甲酸酯丙烯酸酯(6官能、重均分子量33,000)100质量份,除此以外,按照与实施例1相同的步骤制作了胶粘带。

[0277] [比较例1]

[0278] 制备了加成有甲基丙烯酰基的丙烯酸共聚物(重均分子量:900,000、固体成分量:35质量%),该丙烯酸共聚物在将丙烯酸2-乙基己酯94质量份及丙烯酸2-羟基乙酯6质量份聚合而得到的丙烯酸共聚物中加成了甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯(昭和电工株式会社制造、产品名“Karenc MOI”),并使得以摩尔数基准计相对于丙烯酸共聚物中的羟基的加成率为50%。向该共聚物100质量份中添加作为光聚合引发剂的1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制造、产品名“Irgacure184”)3质量份、作为交联剂的多异氰酸酯化合物(TOYOICHEM公司制造、产品名“BHS-8515”)0.8质量份,进行30分钟的搅拌,制备了丙烯酸类粘合剂组合物。将得到的丙烯酸类粘合剂组合物涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯类剥离膜(琳得科株式会社制造、产品名“SP-PET381031”、厚度38 $\mu\text{m}$ )上,使其干燥,形成了厚度10 $\mu\text{m}$ 的粘合剂层。

[0279] 将先前制作的带有中间层的基材上的剥离膜除去,将露出的中间层与剥离膜上的粘合剂层贴合,然后将宽度方向上的端部的不需要部分裁切除去,得到了依次设有基材、中间层、粘合剂层及剥离膜的胶粘带。将该胶粘带的评价结果示于表1。

[0280] [比较例2]

[0281] 在丙烯酸2-乙基己酯90质量份、丙烯酸4-羟基丁酯10质量份聚合而得到的丙烯酸共聚物中加成了甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯(昭和电工株式会社制造、产品名“Karenc MOI”),并使得以摩尔数基准计相对于丙烯酸共聚物中的羟基的加成率为65%,从而得到了加成有甲基丙烯酰基的丙烯酸共聚物(重均分子量:1,000,000、固体成分量:25质量%)。向该共聚物100质量份中添加作为光聚合引发剂的1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制造、产品名“Irgacure184”)3质量份、作为交联剂的多异氰酸酯化合物(TOYOICHEM公司制造、产品名“BHS-8515”)1.1质量份,进行30分钟的搅拌,制备了丙烯酸类粘合剂组合物。除此以外,按照与比较例1相同的步骤制作了胶粘带。

[0282] [比较例3]

[0283] 在丙烯酸2-乙基己酯90质量份、丙烯酸4-羟基丁酯10质量份聚合而得到的丙烯酸共聚物中加成了甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯(昭和电工株式会社制造、产品名“Karenc MOI”),并使得以摩尔数基准计相对于丙烯酸共聚物中的羟基为75%,得到了加成有甲基丙烯酰基的丙烯酸共聚物(重均分子量:1,000,000、固体成分量:25质量%)。

[0284] 向该共聚物100质量份中添加作为光聚合引发剂的1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制造、产品名“Irgacure184”)5质量份、作为交联剂的多异氰酸酯化合物(产品名

TOYO CHEM公司制造、产品名“BHS-8515”) 1.2质量份,进行30分钟的搅拌,制备了丙烯酸类粘合剂组合物。除此以外,按照与比较例1相同的步骤制作了胶粘带。

[0285] [比较例4]

[0286] 除了未添加“A-TMM-3LM-N”以外,按照与实施例1相同的步骤制作了胶粘带。

[0287] [表1]

	断裂应力 [MPa]	粘合力[mN/25mm]		埋入性	残糊
		紫外线照射前	紫外线照射后		
实施例 1	9.7	7700	620	A	无
实施例 2	17.3	22000	1300	B	无
实施例 3	3.4	5000	750	A	无
[0288] 实施例 4	3.9	9200	670	B	无
实施例 5	13.6	3800	540	B	无
比较例 1	0.59	4800	880	A	有
比较例 2	1.28	4500	780	A	有
比较例 3	1.23	4200	780	A	有
比较例 4	5.8	900	250	C	无法评价

[0289] 在以上的实施例1~5中,粘合剂组合物为氨基甲酸酯类,而且在氨基甲酸酯类树脂(A)中含有不反应的能量线固化性化合物(B),由此可使凸块的埋入性(粘合剂层对工件表面形状的跟随性)变得良好,断裂应力增高,能够防止剥离时的残糊。另外,由于在提高能量线固化前的粘合力的同时能够充分降低固化后的粘合力,因此剥离性、粘接性优异。

[0290] 另一方面,在比较例1~3中,粘合剂组合物为丙烯酸类,断裂应力低,无法防止残糊。另外,对于比较例4而言,虽然是氨基甲酸酯类,但不含有能量线固化性化合物(B),因此粘合剂层的柔软性差,埋入性不足。