



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0140221  
 (43) 공개일자 2017년12월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09J 7/02* (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)  
*C09J 175/16* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09J 7/02* (2013.01)  
*C09J 175/04* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7030737
- (22) 출원일자(국제) 2016년04월21일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년10월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/062581
- (87) 국제공개번호 WO 2016/175112  
 국제공개일자 2016년11월03일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2015-093141 2015년04월30일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**린텍 가부시키키가이샤**  
 일본 도쿄도 이따바시쿠 혼쵸 23-23
- (72) 발명자  
**고마스, 유이치로**  
 일본 1730001 도쿄도 이따바시쿠 혼쵸 23반 23고  
**후지모토, 히로노부**  
 일본 1730001 도쿄도 이따바시쿠 혼쵸 23반 23고  
**장수길, 박보현**
- (74) 대리인  
**장수길, 박보현**

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **워크 가공용 점착 테이프**

**(57) 요약**

본 발명의 워크 가공용 점착 테이프는, 기재와, 상기 기재의 한쪽 면측에 설치되는 점착제층을 구비하고, 상기 점착제층이, 우레탄계 수지 (A)와, 상기 우레탄계 수지 (A)에 비반응하고, 또한 광중합성 불포화 결합을 갖고, 분자량이 35,000 이하인 에너지선 경화성 화합물 (B)를 포함한다.

(52) CPC특허분류

**C09J 175/16** (2013.01)

C09J 2201/622 (2013.01)

C09J 2203/326 (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기재와, 상기 기재의 한쪽 면측에 설치되는 점착제층을 구비하고,

상기 점착제층이, 우레탄계 수지 (A)와, 상기 우레탄계 수지 (A)에 비반응하고, 또한 광중합성 불포화 결합을 갖고, 분자량이 35,000 이하인 에너지선 경화성 화합물 (B)를 포함하는, 워크 가공용 점착 테이프.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 에너지선 경화성 화합물 (B)가, (메트)아크릴레이트 단량체 (B1) 및 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)로부터 선택되는 적어도 1종인, 워크 가공용 점착 테이프.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 에너지선 경화성 화합물 (B)가, 적어도 (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)을 포함함과 함께, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)이, 다가 알코올과 (메트)아크릴산의 완전 에스테르인 다관능 (메트)아크릴산에스테르인, 워크 가공용 점착 테이프.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에너지선 경화성 화합물 (B)는, 1분자 중에 (메트)아크릴로일기를 2관능 이상 갖는, 워크 가공용 점착 테이프.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 우레탄계 수지 (A)가 광중합성 불포화 결합을 갖는, 워크 가공용 점착 테이프.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점착제층이, 적어도 우레탄 중합체 (A')과, 상기 에너지선 경화성 화합물 (B)와, 가교제 (C)를 포함하는 점착제 조성물로 형성되고,

상기 우레탄계 수지 (A)가, 우레탄 중합체 (A')을 상기 가교제 (C)에 의해 가교한 것인, 워크 가공용 점착 테이프.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 가교제 (C)가, 광중합성 불포화 결합을 함유하는 가교제 (C1)을 포함하는, 워크 가공용 점착 테이프.

#### 청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 우레탄 중합체 (A')과 상기 가교제 (C)를 우레탄 결합에 의해 결합하고 있는, 워크 가공용 점착 테이프.

#### 청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점착제 조성물이, 광중합성 불포화 결합과, 상기 가교제 (C)와 반응 가능한 반응성 관능기를 갖는 화합물 (D)를 더 함유하는, 워크 가공용 점착 테이프.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 화합물 (D)가, 다가 알코올과 (메트)아크릴산의 부분 에스테르인 다관능 (메트)아크릴산 에스테르인, 워크 가공용 점착 테이프.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점착제층의 에너지선 조사 후의 파단 응력이 2.5MPa 이상인, 워크 가공용 점착 테이프.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재 및 상기 점착제층 사이에, 중간층을 갖는, 워크 가공용 점착 테이프.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 중간층의 두께가 10 내지 600 $\mu$ m인, 워크 가공용 점착 테이프.

**청구항 14**

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 중간층이 주파수 1Hz에서 측정된 50 $^{\circ}$ C에서의 손실 정접이 1.0 이상인, 워크 가공용 점착 테이프.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 에너지선 조사 후의 점착력이 2000mN/25mm 이하인, 워크 가공용 점착 테이프.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 반도체 웨이퍼 표면 보호용 점착 테이프인, 워크 가공용 점착 테이프.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 워크 가공용 점착 테이프에 관한 것으로, 특히, 범프가 부착된 반도체 웨이퍼의 표면을 보호하기 위하여 사용되는 반도체 웨이퍼 표면 보호용 점착 테이프에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 정보 단말 기기의 박형화, 소형화, 다기능화가 급속하게 진행되는 가운데, 그것들에 탑재되는 반도체 장치도 마찬가지로 박형화, 고밀도화가 요구되고 있고, 반도체 웨이퍼의 박형화도 요망되고 있다. 종래, 그 요망에 대응하기 위해서, 반도체 웨이퍼의 이면을 연삭하여 박형화하는 것이 행해지고 있다. 또한, 근년, 반도체 웨이퍼는, 높이 30 내지 100 $\mu$ m 정도의 땀납 등을 포함하는 범프가 웨이퍼 표면에 형성되는 경우가 있다. 그러한 범프가 부착된 반도체 웨이퍼가 이면 연마되는 경우, 범프 부분을 보호하기 위해서, 범프가 형성된 웨이퍼 표면에는, 표면 보호 시트가 부착되는 경우가 있다.

[0003] 종래, 표면 보호 시트로서는, 25 $^{\circ}$ C 및 60 $^{\circ}$ C에서의 저장 탄성률을 특정한 범위가 되도록 조정된 수지층을 포함하는 것이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 이 표면 보호 시트는, 실온(25 $^{\circ}$ C)에 있어서의 저장 탄성률과, 고온(60 $^{\circ}$ C)에 있어서의 저장 탄성률에 낙차가 있는 수지층을 설치함으로써, 요철 부분을 갖는 웨이퍼 표면에 고온에서 부착함으로써, 수지층을 연화시켜, 웨이퍼 표면의 요철을 흡수하여, 웨이퍼 표면의 고저차를 작게 하려고 한다.

[0004] 또한, 표면 보호 시트로서는, 밀착성과 박리성을 양호하게 하기 위해서, 기재 상에 소정의 인장 탄성률을 갖는 2개의 수지층을 설치하고, 이 2개의 수지층 중, 부착면측의 수지층이, 폴리스티렌계 엘라스토머, 폴리올레핀계 엘라스토머, 폴리우레탄계 엘라스토머 및 폴리에스테르계 엘라스토머 등의 열가소성 엘라스토머로 형성된 것이 알려져 있다(특허문헌 2 참조).

[0005] 또한, 표면 보호 시트로서는, 기재의 한쪽 면에, 중간층 및 점착제층을 형성한 점착 테이프도 알려져 있다. 이 점착 테이프에 있어서는, 요철 흡수성을 높이기 위해서, 중간층의 25 $^{\circ}$ C에서의 저장 탄성률을 30 내지 1000kPa 정도로 함과 함께, 점착제층을 에너지선 경화형 점착제에 의해 형성하는 것이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌

3 참조). 특허문헌 3과 같이, 표면 보호 시트에 에너지선 경화형 점착제를 사용하면, 반도체 웨이퍼에 대한 부착성, 및 박리성을 양호하게 하기 쉬워진다. 또한, 종래, 표면 보호 시트에 있어서 사용되는 에너지선 경화형 점착제는 점착성을 조정하기 쉽고, 또한 범프의 매립성을 확보하기 쉽기 때문에, 아크릴계의 것이 주로 사용되고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 제4603578호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 제4918181호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제4367769호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0007] 그런데, 근년, 반도체 장치의 더 한층의 고밀도화, 소형화에 수반하여, 범프 높이가 높아지는 경향이 있고, 200  $\mu\text{m}$  이상의 높이를 갖는 것도 검토되고 있다. 그러나, 범프 높이가 높아, 고저차가 큰 반도체 웨이퍼에 대해서는, 특허문헌 3에 기재된 아크릴계의 표면 보호 시트를 사용하면, 시트 박리 시에 범프에 점착제 잔사(점착제 잔류)가 다수 발생하는 경우가 있다. 아크릴계의 에너지선 경화형 점착제는 응집력이나 기계적 강도가 비교적 낮기 때문이다.
- [0008] 한편으로, 예를 들어 특허문헌 1, 2에서는, 표면 보호 시트의 부착면에, 폴리우레탄계 엘라스토머 등의 아크릴계 점착제 이외의 재료를 사용하는 것이 검토되어 있다. 그러나, 특허문헌 1, 2에서는, 이들 재료의 에너지선 경화형 점착제로의 적용이 검토되어 있는 것은 아니고, 점착성, 박리성 및 범프의 매립성을 확보하기 위해서는 추가적인 개량이 필요하다.
- [0009] 본 발명은 이상의 실정을 감안하여 이루어진 것이며, 본 발명의 과제는, 반도체 웨이퍼 등의 워크에 대한 점착성, 박리성 및 범프의 매립성으로 대표되는, 워크의 표면 형상에 대한 점착제층의 추종성을 양호하게 하면서, 부착되는 워크가, 표면 형상이 평탄하지 않은 것이어도, 워크 표면에 있어서의 점착제 잔류가 적은 워크 가공용 점착 테이프를 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 점착제로서 우레탄계 점착제를 사용하고, 또한 그 조성을 특정한 것으로 함으로써 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아내어, 이하의 본 발명을 완성시켰다. 본 발명은, 이하의 (1) 내지 (16)의 워크 가공용 점착 테이프를 제공한다.
- [0011] (1) 기재와, 상기 기재의 한쪽 면측에 설치되는 점착제층을 구비하고,
- [0012] 상기 점착제층이, 우레탄계 수지 (A)와, 상기 우레탄계 수지 (A)에 비반응하고, 또한 광중합성 불포화 결합을 갖고, 분자량이 35,000 이하인 에너지선 경화성 화합물 (B)를 포함하는, 워크 가공용 점착 테이프.
- [0013] (2) 상기 에너지선 경화성 화합물 (B)가, (메트)아크릴레이트 단량체 (B1) 및 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 (1)에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0014] (3) 상기 에너지선 경화성 화합물 (B)가, 적어도 (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)을 포함함과 함께, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)이, 다가 알코올과 (메트)아크릴산의 완전 에스테르인 다관능 (메트)아크릴산에스테르인, 상기 (2)에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0015] (4) 상기 에너지선 경화성 화합물 (B)는, 1분자 중에 (메트)아크릴로일기를 2관능 이상 갖는, 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0016] (5) 상기 우레탄계 수지 (A)가 광중합성 불포화 결합을 갖는, 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.

- [0017] (6) 상기 점착제층이, 적어도 우레탄 중합체 (A')과, 상기 에너지선 경화성 화합물 (B)와, 가교제 (C)를 포함하는 점착제 조성물로 형성되고,
- [0018] 상기 우레탄계 수지 (A)가, 우레탄 중합체 (A')을 상기 가교제 (C)에 의해 가교한 것인, 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0019] (7) 상기 가교제 (C)가, 광중합성 불포화 결합을 함유하는 가교제 (C1)을 포함하는, 상기 (6)에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0020] (8) 상기 우레탄 중합체 (A')과 상기 가교제 (C)를 우레탄 결합에 의해 결합하고 있는, 상기 (6) 또는 (7)에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0021] (9) 상기 점착제 조성물이, 광중합성 불포화 결합과, 상기 가교제 (C)와 반응 가능한 반응성 관능기를 갖는 화합물 (D)를 더 함유하는, 상기 (6) 내지 (8) 중 어느 한 항에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0022] (10) 상기 화합물 (D)가, 다가 알코올과 (메트)아크릴산의 부분 에스테르인 다관능 (메트)아크릴산에스테르인, 상기 (9)에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0023] (11) 상기 점착제층의 에너지선 조사 후의 과단 응력이 2.5MPa 이상인, 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 한 항에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0024] (12) 상기 기재 및 상기 점착제층 사이에, 중간층을 갖는, 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 한 항에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0025] (13) 상기 중간층의 두께가 10 내지 600 $\mu$ m인, 상기 (12)에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0026] (14) 상기 중간층이 주파수 1Hz에서 측정된 50 $^{\circ}$ C에서의 손실 정점이 1.0 이상인, 상기 (12) 또는 (13)에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0027] (15) 에너지선 조사 후의 점착력이 2000mN/25mm 이하인, 상기 (1) 내지 (14) 중 어느 한 항에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.
- [0028] (16) 반도체 웨이퍼 표면 보호용 점착 테이프인, 상기 (1) 내지 (15) 중 어느 한 항에 기재된 워크 가공용 점착 테이프.

**발명의 효과**

- [0029] 본 발명에서는 점착성, 박리성, 및 워크의 표면 형상에 대한 점착제층의 추종성을 양호하게 하면서, 워크 표면에 있어서의 점착제 잔류가 적은 워크 가공용 점착 테이프를 제공하는 것이 가능하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0030] 이하의 기재에 있어서, 「중량 평균 분자량(Mw)」은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법으로 측정되는 폴리스티렌 환산의 값이고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 기초하여 측정된 값이다.
- [0031] 또한, 본 명세서 중의 기재에 있어서, 예를 들어 「(메트)아크릴레이트」란, 「아크릴레이트」 및 「메타크릴레이트」의 양쪽을 나타내는 용어로서 사용하고 있고, 다른 유사 용어에 대해서도 마찬가지이다.
- [0032] 이하, 실시 형태를 사용하여 본 발명을 설명한다.
- [0033] 본 발명의 워크 가공용 점착 테이프(이하, 간단히 "점착 테이프"라고도 함)는 기재와, 기재의 한쪽 면측에 설치된 점착제층을 구비하는 것이다. 또한, 점착 테이프는, 이 기재와 점착제층 사이에 중간층을 갖고 있어도 된다. 점착 테이프는, 이상과 같이 2층 또는 3층으로 구성되어도 되고, 추가로 다른 층이 설치되어도 된다. 예를 들어, 점착제층 상에, 추가로 박리재를 설치해도 된다.
- [0034] 이하, 점착 테이프를 구성하는 각 부재에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0035] <기재>
- [0036] 점착 테이프에 사용되는 기재는 특별히 한정되지는 않지만, 수지 필름인 것이 바람직하다. 수지 필름은, 종이나 부직포와 비교하여 진개(塵芥) 발생이 적기 때문에 전자 부품의 가공 부재에 적합하고, 입수가 용이하기 때문에 바람직하다. 기재는, 하나의 수지 필름을 포함하는 단층 필름이어도 되고, 복수의 수지 필름을 적층한 복

층 필름이어도 된다.

- [0037] 기재로서 사용되는 수지 필름으로서는, 예를 들어 폴리올레핀계 필름, 할로겐화비닐 중합체계 필름, 아크릴 수지계 필름, 고무계 필름, 셀룰로오스계 필름, 폴리에스테르계 필름, 폴리카르보네이트계 필름, 폴리스티렌계 필름, 폴리페닐렌술폰피드계 필름, 시클로올레핀 중합체계 필름 등을 들 수 있다.
- [0038] 이들 중에서도, 웨이퍼를 극박(極薄)까지 연삭할 때에 웨이퍼를 안정되게 보유 지지할 수 있다는 관점, 및 두께의 정밀도가 높은 필름이라는 관점에서, 폴리에스테르계 필름이 바람직하고, 폴리에스테르계 필름 중에서도, 입수가 용이하고, 두께 정밀도가 높다는 관점에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 바람직하다.
- [0039] 또한, 기재의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 10 내지 200 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 25 내지 150 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0040] 또한, 기재의 점착제층 또는 중간층에 대한 점착성을 향상시키는 관점에서, 수지 필름의 표면에 추가로 점착 용이층 또는 점착제층을 적층한 기재를 사용해도 된다. 또한, 본 발명에서 사용하는 기재에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필러, 착색제, 대전 방지제, 산화 방지제, 유기 활제, 촉매 등을 함유시켜도 된다. 또한, 기재는 투명한 것이어도, 원한다면 착색되어 있어도 되지만, 점착제층을 경화시키기에 충분한 정도로 에너지선을 투과하는 것이 바람직하다.
- [0041] <중간층>
- [0042] 본 발명의 점착 테이프에서는, 기재의 한쪽 면에 중간층이 설치되어 있어도 된다. 본 발명의 점착 테이프는 중간층을 가짐으로써, 워크에 범프가 설치되어 있는 등, 워크 표면의 요철의 고저차가 큰 경우에도, 볼록부가 점착제층 및 중간층에 매립되고, 그것에 의하여, 점착 테이프의 워크에 부착되어 있는 면과는 반대측의 면을 평탄하게 유지하는 것이 용이하게 된다. 본 발명에서 사용하는 중간층은, 주파수 1Hz에서 측정된 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 손실 정접( $\tan \delta$ )(이하, 간단히 「손실 정접」이라고도 함)이 1.0 이상이 되는 것이 바람직하다.
- [0043] 중간층의 손실 정접이 이러한 값이면, 워크 가공용 점착 테이프를 범프가 부착된 웨이퍼 등의 요철이 있는 워크에 부착할 때, 중간층이 충분히 변형되어, 용이하게 요철에 추종할 수 있다. 중간층이 범프 등의 요철을 충분히 흡수하여, 예를 들어 범프가 부착된 웨이퍼의 표면에 대한 양호한 부착 상태를 얻는 관점에서, 중간층의 손실 정접은, 보다 바람직하게는 1.5 이상, 더욱 바람직하게는 1.65 이상, 보다 더욱 바람직하게는 1.8 이상이다.
- [0044] 또한, 중간층의 가열 시의 유동성을 적절한 범위로 조정하는 관점에서, 중간층의 손실 정접은, 바람직하게는 5.0 이하, 보다 바람직하게는 4.0 이하이다.
- [0045] 또한, 상기한 중간층의 손실 정접은, 보다 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재한 방법에 기초하여 측정된 값이다.
- [0046] 또한, 중간층의 두께는, 점착 테이프가 부착되는 피착면의 상태에 따라서 적절히 조정할 수 있지만, 비교적 높이가 높은 범프도 흡수하는 것이 가능하게 되는 관점에서, 바람직하게는 10 내지 600 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 25 내지 550 $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 35 내지 500 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0047] 중간층은, 중간층용 수지 조성물로 형성된 것이다. 또한, 중간층용 수지 조성물은 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0048] (우레탄(메트)아크릴레이트 (X))
- [0049] 우레탄(메트)아크릴레이트 (X)는, 적어도 (메트)아크릴로일기 및 우레탄 결합을 갖는 화합물이고, 에너지선 조사에 의해 중합하는 성질을 갖는 것이다. 또한, 에너지선이란, 전자파 또는 하전 입자선 중에서 에너지 양자를 갖는 것이고, 자외선 등의 활성 광 또는 전자선 등을 가리킨다.
- [0050] 우레탄(메트)아크릴레이트 (X) 중의 (메트)아크릴로일기 수는 단관능, 2관능 또는 3관능 이상이어도 되지만, 손실 정접을 1.0 이상으로 하기 쉽게 하기 위해서, 중간층용 수지 조성물이 단관능 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하다. 단관능 우레탄(메트)아크릴레이트는, 중합 구조에 있어서 3차원 그물눈 구조의 형성에 관여하지 않기 때문에, 중간층에 3차원 그물눈 구조가 형성되기 어려워지고, 손실 정접을 높이기 쉬워지기 때문이다.
- [0051] 중간층용 수지 조성물에 사용되는 우레탄(메트)아크릴레이트 (X)로서는, 예를 들어 폴리올 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시켜서 얻어지는 말단 이소시아네이트우레탄 예비중합체에, (메트)아크릴로일기를 갖는

화합물을 반응시켜서 얻을 수 있다. 우레탄(메트)아크릴레이트 (X)는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0052] [폴리올 화합물]

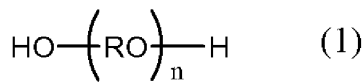
[0053] 폴리올 화합물은, 히드록시기를 2개 이상 갖는 화합물이면 특별히 제한되지 않는다.

[0054] 구체적인 폴리올 화합물로서는, 예를 들어 알킬렌디올, 폴리에테르형 폴리올, 폴리에스테르형 폴리올, 폴리카르보네이트형 폴리올 등을 들 수 있다.

[0055] 이들 중에서도, 폴리에테르형 폴리올이 바람직하다.

[0056] 또한, 폴리올 화합물로서는, 2관능의 디올, 3관능의 트리올, 4관능 이상의 폴리올 중 어느 것이어도 되지만, 입수의 용이성, 범용성, 반응성 등의 관점에서, 2관능의 디올이 바람직하고, 폴리에테르형 디올이 보다 바람직하다.

[0057] 폴리에테르형 디올은, 하기 식 (1)로 표시되는 화합물이 바람직하다.



[0058]

[0059] 상기 식 (1) 중, R은 2가의 탄화수소기인데, 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기가 보다 바람직하다. 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기 중에서도, 에틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기가 바람직하고, 프로필렌기, 테트라메틸렌기가 보다 바람직하다.

[0060] 또한, n은 알킬렌옥시드의 반복 단위 수이고, 바람직하게는 10 내지 250, 보다 바람직하게는 25 내지 205, 더욱 바람직하게는 40 내지 185이다. n이 상기 범위라면, 얻어지는 우레탄(메트)아크릴레이트의 우레탄 결합 농도를 적당하게 하고, 손실 정점이 상기 요건을 충족시키도록 중간층을 제조하는 것이 용이하게 된다.

[0061] 상기 식 (1)로 표시되는 화합물 중에서도, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜이 바람직하고, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜이 보다 바람직하다.

[0062] 폴리에테르형 디올과 폴리이소시아네이트 화합물의 반응에 의해, 에테르 결합부  $[-(\text{R-O})_n-]$ 가 도입된 말단 이소시아네이트우레탄 예비중합체를 생성한다. 이러한 폴리에테르형 디올을 사용함으로써, 우레탄(메트)아크릴레이트는 폴리에테르형 디올로부터 유도되는 구성 단위를 함유한다.

[0063] 폴리에스테르형 폴리올은 폴리올 성분과 다염기산 성분을 중축합시킴으로써 얻어진다. 폴리올 성분으로서, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 비스페놀 A의 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜 부가물 등의 공지된 각종 글리콜류 등을 들 수 있다.

[0064] 폴리에스테르형 폴리올의 제조에 사용되는 다염기산 성분으로서, 일반적으로 폴리에스테르의 다염기산 성분으로서 알려져 있는 화합물을 사용할 수 있다.

[0065] 구체적인 다염기산 성분으로서, 예를 들어 아디프산, 말레산, 숙신산, 옥살산, 푸마르산, 말론산, 글루타르산, 피멜산, 아젤라산, 세바스산, 수베르산 등의 이염기산; 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등의 이염기산이나, 트리멜리트산, 피로멜리트산 등의 다염기산 등의 방향족 다염기산, 이들에 대응하는 무수물이나 그의 유도체 및 다이머산, 수소 첨가 다이머산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 적당한 경도를 갖는 도막을 형성하는 관점에서, 방향족 다염기산이 바람직하다. 폴리에스테르형 폴리올을 제조하기 위한 에스테르화 반응에는, 필요에 따라 각종 공지된 촉매를 사용해도 된다.

[0066] 폴리카르보네이트형 폴리올로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 전술한 글리콜류와 알킬렌카르보네이트와의 반응물 등을 들 수 있다.

[0067] 폴리올 화합물의 수산기로부터 산출한 수 평균 분자량으로서, 바람직하게는 1,000 내지 10,000, 보다 바람직하게는 2,000 내지 9,000, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 7,000이다. 당해 수 평균 분자량이 1,000 이상이면, 과잉량의 우레탄 결합의 생성에 기인하여 중간층의 점탄성 특성의 제어가 곤란해진다는 사태가 회피되기 때문에 바람직하다. 한편, 당해 수 평균 분자량이 10,000 이하이면, 얻어지는 중간층이 과도하게 연화되

는 것을 방지할 수 있기 때문에 바람직하다.

- [0068] 또한, 폴리올 화합물의 수산기로부터 산출한 수 평균 분자량은, [폴리올 관능기 수]  $\times 56.11 \times 1000$  / [수산기 가(단위: mgKOH/g)] 로부터 산출된 값이다.
- [0069] [폴리이소시아네이트 화합물]
- [0070] 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 테트라메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트; 이소포론디이소시아네이트, 노르보르난디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-2,4'-디이소시아네이트,  $\omega, \omega'$ -디이소시아네이트디메틸시클로헥산 등의 지방족 디이소시아네이트류; 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 톨리딘디이소시아네이트, 테트라메틸렌크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트류 등을 들 수 있다.
- [0071] 이들 중에서도, 취급성의 관점에서, 이소포론디이소시아네이트나 헥사메틸렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트가 바람직하다.
- [0072] {(메트)아크릴로일기를 갖는 화합물}
- [0073] (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서는, 히드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 히드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트로서는, 적어도 1분자 중에 히드록시기 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이면, 특별히 한정되지 않는다.
- [0074] 구체적인 히드록시기를 갖는 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시시클로헥실(메트)아크릴레이트, 5-히드록시시클로옥틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페닐옥시프로필(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트; N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 히드록시기 함유 (메트)아크릴아미드; 비닐알코올, 비닐페놀, 비스페놀 A의 디글리시딜에스테르에 (메트)아크릴산을 반응시켜서 얻어지는 반응물 등을 들 수 있다.
- [0075] 이들 중에서도, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0076] 이와 같이 하여 얻어지는 중간층용 수지 조성물용의 우레탄(메트)아크릴레이트 (X)의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 1,000 내지 100,000, 보다 바람직하게는 3,000 내지 80,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 65,000이다. 당해 중량 평균 분자량이 1,000 이상이면, 우레탄(메트)아크릴레이트와 후술하는 중합성 단량체와의 중합물에 있어서, 우레탄(메트)아크릴레이트 유래의 구조끼리의 분자간력에 기인하여 중간층에 적당한 경도가 부여되기 때문에 바람직하다.
- [0077] 중간층용 수지 조성물 중의 우레탄(메트)아크릴레이트 (X)의 배합량은, 조성물 전량 기준으로, 바람직하게는 20 내지 70질량%, 보다 바람직하게는 25 내지 60질량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 50질량%, 보다 더욱 바람직하게는 33 내지 47질량%이다. 우레탄(메트)아크릴레이트의 배합량이 이러한 범위에 있으면, 손실 정접이 높은 중간층을 형성하기 쉬워진다.
- [0078] 중간층용 수지 조성물은, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트 (X)에 더해서, 예를 들어 티올기 함유 화합물 (Y) 또는 중합성 단량체 (Z)를 더 함유하는데, 이들의 양쪽을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0079] (티올기 함유 화합물 (Y))
- [0080] 티올기 함유 화합물 (Y)로서는, 분자 중에 적어도 하나의 티올기를 갖는 화합물이면, 특별히 제한되지 않지만, 손실 정접을 높게 하기 쉽게 하는 관점에서, 다관능의 티올기 함유 화합물이 바람직하고, 4관능의 티올기 함유 화합물이 보다 바람직하다.
- [0081] 구체적인 티올기 함유 화합물 (Y)로서는, 예를 들어 노닐머캅탄, 1-도데칸티올, 1,2-에탄디티올, 1,3-프로판디티올, 트리아진티올, 트리아진디티올, 트리아진트리티올, 1,2,3-프로판트리티올, 테트라에틸렌글리콜-비스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스티오글리콜레이트, 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트),

트리스[(3-머캅토프로피오닐옥시)-에틸]-이소시아누레이트, 1,4-비스(3-머캅토프티릴옥시)부탄, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프티레이트), 1,3,5-트리스(3-머캅토프티릴옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 등을 들 수 있다.

- [0082] 또한, 이들 티올기 함유 화합물 (Y)는, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0083] 티올기 함유 화합물 (Y)의 분자량은, 바람직하게는 200 내지 3,000, 보다 바람직하게는 300 내지 2,000이다. 당해 분자량이 상기 범위라면, 우레탄(메트)아크릴레이트 (X)와의 상용성이 양호해지고, 제막성을 양호하게 할 수 있다.
- [0084] 티올기 함유 화합물 (Y)의 배합량은, 우레탄(메트)아크릴레이트 (X) 및 후술하는 중합성 단량체 (Z)의 합계 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1.0 내지 4.9질량부, 보다 바람직하게는 1.5 내지 4.8질량부이다.
- [0085] 당해 배합량이 1.0질량부 이상이면, 손실 정점이 높은 중간층을 형성하기 쉬워지고, 펌프 흡수성을 향상시킬 수 있다. 한편, 당해 배합량이 4.9질량부 이하이면 물상으로 권취했을 때의 중간층의 침출 등을 억제할 수 있다.
- [0086] (중합성 단량체 (Z))
- [0087] 본 발명에서 사용하는 중간층용 수지 조성물에는, 제막성을 향상시키는 관점에서, 추가로, 중합성 단량체 (Z)를 포함하는 것이 바람직하다. 중합성 단량체 (Z)는 상기의 우레탄(메트)아크릴레이트 (X) 이외의 중합성 화합물이며, 에너지선의 조사에 의해 다른 성분과 중합 가능한 화합물이다. 단, 중합성 단량체 (Z)란, 수지 성분을 제외한 것을 의미한다. 중합성 단량체 (Z)는 적어도 하나의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0088] 또한, 본 명세서에 있어서, 「수지 성분」이란, 구조 중에 반복 구조를 갖는 올리고머 또는 고분자량체를 가리키고, 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 화합물을 말한다.
- [0089] 중합성 단량체 (Z)로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트, 수산기, 아미드기, 아미노기, 에폭시기 등의 관능기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 지환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트, 방향족 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트, 복소환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 히드록시에틸비닐 에테르, 히드록시부틸비닐 에테르, N-비닐포름아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, 알릴글리시딜 에테르 등의 비닐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0090] 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, n-펜틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 운데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 트리데실(메트)아크릴레이트, 테트라데실(메트)아크릴레이트, 헥사데실(메트)아크릴레이트, 옥타데실(메트)아크릴레이트, 에이코실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0091] 관능기를 갖는 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N-부틸(메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-메틸올프로판(메트)아크릴아미드, N-메톡시메틸(메트)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메트)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 화합물; 제1급 아미노기 함유 (메트)아크릴레이트, 제2급 아미노기 함유 (메트)아크릴레이트, 제3급 아미노기 함유 (메트)아크릴레이트 등의 아미노기 함유 (메트)아크릴레이트; 글리시딜(메트)아크릴레이트, 메틸글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0092] 지환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 아다만탄(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0093] 방향족 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어 페닐히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0094] 복소환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 모르폴린(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0095] 이들 중에서도, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트 (X)와의 상용성의 관점에서는, 비교적 부피가 큰 기를 갖는 것이 바람직하고, 보다 구체적으로는, 지환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트, 방향족 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트, 복소환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트가 바람직하고, 지환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다. 또한, 손실 정점을 1.0 이상으로 하기 쉽게 하는 관점에서, 중합성 단량체로서, 관능기를 갖는 (메트)아크릴레이트 및 지환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하고, 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 및 이소보르닐(메트)아크릴레이트를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0096] 중간층용 수지 조성물 중의 지환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트의 배합량은, 상기 관점에서, 조성물 전량 기준으로, 바람직하게는 32 내지 53질량%, 보다 바람직하게는 35 내지 51질량%, 더욱 바람직하게는 37 내지 48질량%, 보다 더욱 바람직하게는 40 내지 47질량%이다.
- [0097] 또한, 중간층용 수지 조성물 중에 포함되는 중합성 단량체 (Z)의 전량에 대한, 지환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트의 배합량은, 상기 관점에서, 바람직하게는 52 내지 87질량%, 보다 바람직하게는 55 내지 85질량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 80질량%, 보다 더욱 바람직하게는 65 내지 77질량%이다. 지환식 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트의 배합량이 이러한 범위이면, 손실 정점을 1.0 이상으로 하기 쉬워진다.
- [0098] 또한, 중간층용 수지 조성물 중의 중합성 단량체 (Z)의 배합량은, 바람직하게는 30 내지 80질량%, 보다 바람직하게는 40 내지 75질량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 70질량%, 보다 더욱 바람직하게는 53 내지 67질량%이다. 중합성 단량체 (Z)의 배합량이 이러한 범위에 있으면, 중간층 중에 있어서의 중합성 단량체 (Z)가 중합하여 이루어지는 부분의 운동성이 높기 때문에, 중간층이 유연하게 되는 경향이 있고, 손실 정점이 상기 요건을 충족시키는 중간층을 형성하는 것이 보다 용이하게 된다.
- [0099] 또한, 마찬가지로의 관점에서, 중간층용 수지 조성물 중의 우레탄(메트)아크릴레이트 (X)와 중합성 단량체 (Z)의 질량비 [우레탄(메트)아크릴레이트/중합성 단량체] 는, 바람직하게는 20/80 내지 60/40, 보다 바람직하게는 30/70 내지 50/50, 더욱 바람직하게는 35/65 내지 45/55이다.
- [0100] (에너지선 중합 개시제 (R))
- [0101] 중간층용 수지 조성물은, 추가로 에너지선 중합 개시제 (R)을 포함하는 것이 바람직하다. 에너지선 중합 개시제 (R)을 함유함으로써, 중간층용 수지 조성물을 자외선 등의 에너지선에 의해 용이하게 경화시키는 것이 가능해진다. 에너지선 중합 개시제 (R)은 일반적으로, 「광중합 개시제」라고도 하기 때문에, 본 명세서에서는 이하, 간단히 「광중합 개시제」라고도 한다.
- [0102] 광중합 개시제로서는, 예를 들어 벤조인 화합물, 아세토페논 화합물, 아실포스핀옥사이드 화합물, 티타노센 화합물, 티오크산톤 화합물, 퍼옥시드 화합물 등의 광중합 개시제, 아민이나 퀴논 등의 광 증감제 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 예를 들어 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 등을 들 수 있다.
- [0103] 이들 광중합 개시제는, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0104] 광중합 개시제의 배합량은, 우레탄(메트)아크릴레이트 및 중합성 단량체의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.05 내지 15질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10질량부, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 5질량부이다.
- [0105] (그 밖의 첨가제)
- [0106] 중간층용 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 밖의 첨가제를 함유해도 된다. 그 밖의 첨가제로서는, 예를 들어 가교제, 산화 방지제, 연화제(가소제), 충전제, 방청제, 안료, 염료 등을 들 수 있다. 이들 첨가제를 배합하는 경우, 그 밖의 첨가제의 배합량은, 우레탄(메트)아크릴레이트 및 중합성 단량체의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 6질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3질량부이다.
- [0107] 또한, 중간층용 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 우레탄(메트)아크릴레이트에 더하여, 우레탄(메트)아크릴레이트 이외의 수지 성분을 함유해도 되지만, 수지 성분으로서 우레탄(메트)아크릴레이트만을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0108] 중간층용 수지 조성물 중에 포함되는 우레탄(메트)아크릴레이트 이외의 수지 성분의 함유량은, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0 질량%이다.

- [0109] 또한, 중간층은 우레탄(메트)아크릴레이트 (X) 대신에, 다른 수지 성분을 포함하는 중간층용 수지 조성물에 의해 형성되어도 된다. 예를 들어, 중간층은, 비반응성의 우레탄 중합체 또는 올리고머와, 중합성 단량체를 포함하는 경화성 조성물이나, 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체를 포함하는 조성물을 사용하여 형성해도 된다. 비반응성의 우레탄 중합체 또는 올리고머는 공지된 것을 사용하면 되고, 중합성 단량체로서는 상술한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. 이러한 경화성 조성물은 상술한 에너지선 중합 개시제를 함유하고 있어도 된다.
- [0110] 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체는, 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀 단량체를 중합하여 얻어진다.  $\alpha$ -올레핀 단량체로서는 프로필렌, 1-부텐, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 2,2-디메틸-1-부텐, 2-메틸-1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 3-메틸-1-헥센, 2,2-디메틸-1-펜텐, 3,3-디메틸-1-펜텐, 2,3-디메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 2,2,3-트리메틸-1-부텐, 1-옥텐, 2,2,4-트리메틸-1-옥텐 등을 들 수 있다. 이들  $\alpha$ -올레핀 단량체는 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0111] 또한, 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체는, 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀 단량체와 다른 단량체를 중합한 것이어도 된다. 다른 단량체 성분으로서, 예를 들어 아세트산비닐, 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 비닐케톤 등의 비닐 화합물; 아크릴산, 메타크릴산 등의 불포화 카르복실산; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산-n-프로필, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산-n-프로필 등의 불포화 카르복실산에스테르; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 불포화 카르복실산아미드 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0112] <점착제층>
- [0113] 점착제층은 기재 상에 설치되고, 또한 중간층이 설치되는 경우에는, 그 중간층 상에 설치되는 것이다. 본 발명의 점착제층은, 적어도 우레탄계 수지 (A)와, 우레탄계 수지 (A)와 비반응하고, 또한 분자량이 35,000 이하인 에너지선 경화성 화합물 (B)를 포함한다.
- [0114] 본 발명에서는, 점착제층이 우레탄계 수지 (A)를 함유함으로써, 점착제층의 응집력 및 기계적 강도가 높아지기 때문에, 에너지선 경화 후에 점착 테이프를 워크로부터 박리할 때, 범프 등의 워크 표면에 점착제 잔류가 발생하기 어려워진다. 또한, 적어도 에너지선 경화성 화합물 (B)를 함유함으로써, 점착제층은 에너지선 경화성을 갖는 것이 된다. 그로 인해, 점착 테이프를 워크로부터 박리할 때의 박리 성능이 양호해진다. 또한, 에너지선 경화성 화합물 (B)가 비반응임으로써, 후술하는 바와 같이, 점착제층의 저장 탄성률이 낮아져, 워크 표면의 요철에 대한 추종성을 확보하기 쉬워진다.
- [0115] 점착제층은, 에너지선 조사 후의 파단 응력이 2.5MPa 이상인 것이 바람직하다. 파단 응력이 2.5MPa 이상이 되면 기계적 강도가 충분한 값이 되어, 상기한 점착제 잔류를 저감하기 쉬워진다. 또한, 점착제 잔류를 억제하면서, 돌기의 매립성, 점착제층의 점착성 및 박리성을 향상시키기 쉬운 점에서 상기 파단 응력은, 바람직하게는 2.8 내지 30MPa, 보다 바람직하게는 3.0 내지 25MPa이다. 또한, 파단 응력은, 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정된 것이다.
- [0116] 또한, 파단 응력은, 우레탄계 수지 (A)의 종류를 변경함으로써 조정하는 것이 가능하다. 또한, 후술하는 광중합성 불포화 결합의 양에 의해서도 조정 가능하고, 점착제층에 함유되는 광중합성 불포화 결합의 양을 많게 하면 파단 응력은 커지고, 적게 하면 파단 응력이 작아지는 경향이 있다. 마찬가지로, 후술하는 가교제 성분의 양에 의해서도 조정 가능하고, 가교제 성분의 양을 많게 하면 파단 응력은 커지고, 적게 하면 파단 응력이 작아지는 경향이 있다.
- [0117] 점착제층은 에너지선 경화성이기 때문에, 에너지선 조사 전에 있어서는, 비교적 연질로 할 수 있어, 점착제층이 워크 표면에 형성된 요철에 추종하기 쉬워진다. 또한, 점착 테이프는, 에너지선이 조사되어 경화함으로써 점착력이 저하되어, 워크로부터 박리되기 쉬워진다.
- [0118] 점착 테이프의 박리 시의 점착제 잔류를 억제하는 관점에서, 점착 테이프의 에너지선 조사 후의 점착력은 2000mN/25mm 이하인 것이 바람직하다. 특히, 중간층을 갖는 본 발명의 점착 테이프를, 표면에 범프 등의 큰 돌기(예를 들어, 높이 200 $\mu$ m 이상)가 있는 워크에 부착하는 경우에는, 통상, 돌기가 워크 표면에 부착된 점착 테이프의 중간층에 의해 흡수된 상태이다. 그로 인해, 그곳으로부터 점착 테이프를 박리하면 점착제 잔류가 발생하기 쉽지만, 점착력을 2000mN/25mm 이하로 함으로써, 그러한 점착제 잔류의 발생을 방지하기 쉬워진다. 점착 테이프의 에너지선 조사 후의 점착력은, 바람직하게는 50 내지 1750mN/25mm, 보다 바람직하게는 100 내지 1500mN/25mm이다.

- [0119] 또한, 점착 테이프의 에너지선 조사 전의 점착력은, 예를 들어 2000mN/25mm보다 커지는 것인데, 바람직하게는 3000 내지 30000mN/25mm, 보다 바람직하게는 3500 내지 9000mN/m이다. 에너지선 조사 전의 점착력이 이러한 범위이면, 워크 표면에 대한 점착성이 양호해져, 워크의 보호 성능이 양호해진다.
- [0120] 또한, 점착 테이프의 점착력은, 점착 테이프의 점착제층면을 실리콘 미러 웨이퍼에 부착하여, 23℃의 환경 하, 박리 각도 180°, 박리 속도 300mm/분으로 박리했을 때에 측정되는 것이고, 구체적으로는 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정되는 것이다.
- [0121] 점착력은, 우레탄계 수지 (A)나 에너지선 경화성 화합물 (B)의 종류 등을 변경함으로써 조정하는 것이 가능하다. 또한, 에너지선 조사 후의 점착력은, 후술하는 광중합성 불포화 결합의 양에 의해서도 조정 가능하고, 점착제 조성물에 함유되는 광중합성 불포화 결합의 양을 많게 하면 낮아지고, 적게 하면 높아지는 경향이 있다. 또한, 에너지선 조사 후의 점착력은, 후술하는 바와 같이 광중합성 불포화 결합을 함유하는 가교제 (C1)이나 화합물 (D)를 배합함으로써 낮게 하기 쉬워진다.
- [0122] (우레탄계 수지 (A))
- [0123] 우레탄계 수지 (A)는, 우레탄 결합 및 요소 결합 중 적어도 한쪽을 함유하는 중합체이다. 또한, 본 발명의 점착제층은, 적어도 우레탄 중합체 (A')과, 에너지선 경화성 화합물 (B)를 포함하는 우레탄계 점착제 조성물(이하, 간단히 「점착제 조성물」이라고도 함)로 형성되는 것이고, 우레탄계 수지 (A)는 적어도 주제(主劑)인 우레탄 중합체 (A')으로 구성된다. 또한, 우레탄계 점착제 조성물에는, 필요에 따라, 가교제 (C), 화합물 (D) 등이 더 포함된다.
- [0124] 우레탄계 수지 (A)는 가교제 (C)에 의해 가교된 것이어도 된다. 또한, 상기와 같이 우레탄계 점착제 조성물은, 가교제 (C) 이외에도, 화합물 (D) 등처럼, 우레탄 중합체 (A')에 직접 또는 간접적으로 결합하여, 점착제층에 있어서 일체로서 우레탄계 수지 (A)를 구성하는 화합물을 함유하고 있어도 된다.
- [0125] 또한, 가교제 (C) 및 화합물 (D)처럼, 우레탄 중합체 (A')에 직접 또는 간접적으로 결합하여, 우레탄 중합체 (A')과 함께, 점착제층에 있어서 일체로서 우레탄계 수지 (A)를 구성하는 화합물을 총칭하여 "주제 반응성 화합물"이라고 한다.
- [0126] 본 발명에 있어서, 우레탄 중합체 (A')의 배합량은, 점착제층의 점착성을 확보하면서, 후술하는 성분 (B) 내지 (E)를 적절한 양으로 배합하기 위해서, 점착제 조성물 전량에 대하여, 바람직하게는 30 내지 85질량%, 보다 바람직하게는 35 내지 80질량%, 더욱 바람직하게는 37 내지 77질량%이다. 또한, 주제 반응성 화합물과 우레탄 중합체 (A')의 배합량 합계는, 점착제 조성물 전량에 대하여, 바람직하게는 40 내지 95질량%, 보다 바람직하게는 45 내지 94질량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 93질량%이다.
- [0127] 우레탄계 수지 (A)는 광중합성 불포화 결합을 갖는 것이 바람직하다. 우레탄계 수지 (A)가 광중합성 불포화 결합을 가지면, 워크 가공용 점착 테이프의 점착제층에 있어서, 우레탄계 수지 (A)와 에너지선 경화성 화합물 (B)의 모두가 광중합성 불포화 결합을 갖게 된다. 이로 인해, 점착제층에 에너지선을 조사함으로써, 중합 반응에 의해 우레탄계 수지 (A)와 에너지선 경화성 화합물 (B) 사이에 결합이 형성되어, 에너지선 조사 후의 점착 테이프의 점착력을 보다 저감시키기 쉬워져, 점착 테이프를 워크로부터 박리할 때의 박리성이 양호해진다. 나아가, 점착 테이프를 워크로부터 박리했을 때에 발생하는 점착제 잔류를 보다 한층 저감하는 것이 가능해진다. 또한, 에너지선 조사에 의한 점착제층의 경화를, 에너지선 경화성 화합물 (B)만으로 발생시키는 경우에 비하여, 에너지선 조사 후의 점착제층의 강도가 높아지는 경향이 있어, 점착제 잔류의 발생 억제가 보다 용이하다.
- [0128] 우레탄계 수지 (A)에 광중합성 불포화 결합을 도입하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 광중합성 불포화 결합 도입 전의 우레탄 중합체 (A')이 수산기를 갖는 경우에는, 수산기와 반응 가능한 관능기와, (메트)아크릴로일기 등의 광중합성 불포화 결합을 포함하는 관능기를 갖는 화합물을, 상기 수산기에 반응시켜서, 광중합성 불포화 결합을 도입하는 것이 가능하다. 상기 수산기와 반응 가능한 관능기와 광중합성 불포화 결합을 포함하는 관능기를 갖는 화합물로서는, 예를 들어 메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이러한 화합물은, 우레탄 중합체 (A')에 미리 반응시켜 두어도 되고, 점착제층에 함유시켜 두고, 점착제층 형성 시에 우레탄 중합체 (A')에 반응시켜도 된다.
- [0129] 또한, 후술하는 바와 같이, 가교제 (C)로서, 광중합성 불포화 결합을 갖는 가교제 (C1)을 사용하여 우레탄 중합체 (A')을 가교함으로써, 우레탄계 수지 (A)에 광중합성 불포화 결합을 도입해도 된다. 또한, 후술하는 화합물 (D)에 의해, 우레탄계 수지 (A)에 광중합성 불포화 결합을 도입해도 된다.

- [0130] <우레탄 중합체 (A')>
- [0131] 우레탄 중합체 (A')은 우레탄 결합 및 요소 결합 중 적어도 한쪽을 함유하는 것을 들 수 있고, 구체적으로는, 폴리올 및 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시켜서 얻어지는 말단에 수산기를 갖는 폴리우레탄폴리올을 들 수 있다. 또한, 우레탄 중합체 (A')은 폴리올 및 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시켜서 얻어지고, 말단이 이소시아네이트인 우레탄 중합체를 사용해도 된다.
- [0132] 우레탄 중합체 (A')에 사용되는 폴리올로서는, 폴리에스테르폴리올 및 폴리에테르폴리올을 들 수 있다.
- [0133] 폴리에스테르폴리올로서는 공지된 폴리에스테르폴리올이 사용된다. 폴리에스테르폴리올은 산 성분과, 글리콜 성분 및 폴리올 성분 중 적어도 한쪽과의 에스테르이며, 산 성분으로서는 테레프탈산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 무수 프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산 등을 들 수 있다. 또한, 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,6-헥산글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 3,3'-디메틸올헵탄, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 부틸에틸헵탄디올을 들 수 있고, 폴리올 성분으로서 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.
- [0134] 그 밖에, 폴리카프로락톤, 폴리( $\beta$ -메틸- $\gamma$ -발레로락톤), 폴리발레로락톤 등의 락톤류를 개환 중합하여 얻어지는 폴리에스테르폴리올 등이어도 된다.
- [0135] 또한, 폴리에테르폴리올로서는 공지된 폴리에테르폴리올이 사용된다. 예를 들어, 물, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판 등의 저분자량 폴리올을 개시제로서 사용하여, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 옥시란 화합물을 중합시킴으로써 얻어지는 폴리에테르폴리올, 구체적으로는 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 관능기 수가 2 이상인 것이 사용된다.
- [0136] 폴리이소시아네이트 화합물로서는 공지된 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트, 방향 지방족 폴리이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다. 방향족 폴리이소시아네이트로서는 1,3-페닐렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐다이소시아네이트, 1,4-페닐렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 4,4'-톨루이딘다이소시아네이트, 2,4,6-트리이소시아네이트톨루엔, 1,3,5-트리이소시아네이트벤젠, 디아니신딘다이소시아네이트, 4,4'-디페닐에테르다이소시아네이트, 4,4',4''-트리페닐메탄트리이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0137] 지방족 폴리이소시아네이트로서는 트리메틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 1,2-프로필렌다이소시아네이트, 2,3-부틸렌다이소시아네이트, 1,3-부틸렌다이소시아네이트, 도데카메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0138] 방향 지방족 폴리이소시아네이트로서는  $\omega, \omega'$ -다이소시아네이트-1,3-디메틸벤젠,  $\omega, \omega'$ -다이소시아네이트-1,4-디메틸벤젠,  $\omega, \omega'$ -다이소시아네이트-1,4-디에틸벤젠, 1,4-테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, 1,3-테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0139] 지환족 폴리이소시아네이트로서는 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트, 1,3-시클로펜탄다이소시아네이트, 1,3-시클로헥산다이소시아네이트, 1,4-시클로헥산다이소시아네이트, 메틸-2,4-시클로헥산다이소시아네이트, 메틸-2,6-시클로헥산다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산 등을 들 수 있다.
- [0140] 또한, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은, 상기 폴리이소시아네이트 화합물의 트리메틸올프로판 어덕트체, 물과 반응한 뷰렛체, 이소시아누레이트환을 갖는 3량체 등과 병용할 수 있다.
- [0141] 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트(이소포론다이소시아네이트) 등이 바람직하다.
- [0142] 또한, 폴리우레탄폴리올은, 폴리올과 다관능 이소시아네이트에 더하여, 에틸렌디아민, N-아미노에틸에탄올아민, 이소포론디아민, 크실릴렌디아민 등의 디아민을 더 반응시킨 것이어도 된다. 또한, 폴리올로서는, 상기한 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올에 더하여, 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 부틸에틸헵탄디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등을 사용해도 된다.
- [0143] 또한, 폴리올 및 폴리이소시아네이트 화합물과의 반응은, 통상 3급 아민계 화합물, 유기 금속계 화합물 등의 촉

때의 존재 하에서 행해지는 것이다.

- [0144] 우레탄 중합체 (A')으로서는, 상기한 것에 한정되지 않고, 예를 들어 마이클 부가형 우레탄 중합체여도 된다.
- [0145] 마이클 부가형 우레탄 중합체로서는, 예를 들어 다음의 (1)이나 (2)와 같은 것을 들 수 있다.
- [0146] (1) 상기 폴리올과 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시켜서 얻어지는, 말단에 이소시아네이트기(-NCO)를 갖는 우레탄 예비중합체에, 폴리아민과 불포화 화합물을 마이클 부가 반응시켜 이루어지는 아미노 화합물을 반응시켜서 이루어지는 것,
- [0147] (2) 상기 폴리올, 폴리이소시아네이트 화합물에 더하여, 폴리아민을 반응시켜서 얻어지고, 말단에 1급 또는 2급의 아미노기를 갖는 폴리우레탄우레아에, 불포화 화합물을 마이클 부가 반응시켜서 이루어지는 것.
- [0148] 마이클 부가형 우레탄 중합체에 있어서 사용되는 폴리아민으로서는, 공지된 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 트리에틸렌테트라민, 디에틸렌트리아민, 트리아미노프로판, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 톨릴렌디아민, 히드라진, 피페라진 등의 지방족 폴리아민, 이소포론디아민, 디시클로헥실메탄-4,4'-디아민 등의 지환식 폴리아민, 및 페닐렌디아민, 크실릴렌디아민 등의 방향족 폴리아민을 들 수 있다. 나아가, 2-히드록시에틸에틸렌디아민, N-(2-히드록시에틸)프로필렌디아민, (2-히드록시에틸프로필렌)디아민, (디-2-히드록시에틸에틸렌)디아민, (디-2-히드록시에틸프로필렌)디아민, (2-히드록시프로필에틸렌)디아민, (디-2-히드록시프로필에틸렌)디아민 등의 분자 내에 수산기를 갖는 디아민류 및 다이머산의 카르복실기를 아미노기로 전환한 다이머 디아민, 양쪽 말단에 프로폭시아민을 갖고, 하기 일반식 (2)로 표시되는 폴리옥시알킬렌글리콜디아민 등도 사용할 수 있다.
- [0149]  $H_2-NCH_2-CH_2-CH_2-O(C_nH_{2n}-O)_m-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  (2)
- [0150] (또한, 식 (2) 중, n은 2 내지 4의 임의의 정수, m은 2 내지 50의 임의의 정수를 나타냄)
- [0151] 또한, 폴리아민으로서 말단에 1급 또는 2급 아미노기를 갖는 덴드리머도 사용할 수 있다.
- [0152] 상기한 폴리아민 중에서는 이소포론디아민, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민이 반응의 제어가 용이한 점에서 바람직하다.
- [0153] 또한, 마이클 부가형 우레탄 중합체에 있어서 사용되는 불포화 화합물은, 우레탄 중합체를 변성하려는 목적에서 사용된다. 따라서, 사용하는 불포화 화합물의 종류는 변성의 목적에 따라서 임의로 선택할 수 있다. 불포화 화합물로서는 예를 들어, (메트)아크릴계 불포화 화합물, 아미드계 불포화 화합물, 지방산 비닐계 불포화 화합물, 비닐에테르계 불포화 화합물, α-올레핀계 불포화 화합물, 알릴계 불포화 화합물, 아세트산알릴계 불포화 화합물, 시안화비닐계 불포화 화합물, 스티렌 또는 비닐벤젠계 불포화 화합물 등을 들 수 있다.
- [0154] 사용하는 불포화 화합물의 종류는 변성의 목적에 따라서 임의로 선택할 수 있지만, 불포화 화합물이 갖는 관능기에 착안하여 선택하는 것이 바람직하다. 이러한 불포화 화합물이 갖는 관능기로서는 알킬기, 폴리알킬렌글리콜기, 알콕시기, 페녹시기, 수산기, 카르복실기, 퍼플루오로알킬기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 나아가 아미드기나 디알킬아미노기, 4급 암모늄염기 등의 질소 함유기 등을 예시할 수 있지만, 상기한 바와 같이 우레탄 중합체 (A')에 수산기를 함유시키기 위해서, 수산기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0155] 또한, 이들 불포화 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2002-121256호 공보(유럽 공개 공보 EP1146061A1)에 기재된 것이 사용된다.
- [0156] 본 발명에서 사용되는 우레탄 중합체 (A')은 중량 평균 분자량이 10,000 내지 300,000인 것이 바람직하고, 30,000 내지 150,000인 것이 보다 바람직하다. 10,000 이상임으로써, 점착제층의 응집력이 향상되어, 더 높은 점착제 잔류를 억제하는 효과가 얻어진다. 또한, 300,000 이하로 함으로써, 점착제 조성물로부터 점착제층을 형성할 때에 용매로 희석하거나, 가열하여 용융시키거나 해도 프로세스 적성에 영향을 미치는 점도 상승을 초래하기 어렵다고 하는 이점이 있다.
- [0157] (에너지선 경화성 화합물 (B))
- [0158] 본 발명에서 사용되는 에너지선 경화성 화합물 (B)는, 우레탄계 수지 (A)에 비반응하고, 또한 광중합성 불포화 결합을 갖는 것이다.
- [0159] 여기서, 비반응이란, 「광중합성 불포화 결합」 이외에, 우레탄 중합체 (A')뿐만 아니라, 주제 반응성 화합물과

반응하는 관능기도 함유하지 않는 것을 의미하고, 화합물 (B)는 점착제층에 있어서 우레탄계 수지 (A)에 대하여 반응하고 있지 않은 화합물이다.

- [0160] 즉, 에너지선 경화성 화합물 (B)는, 우레탄 중합체 (A')과, 가교제 (C)와, 필요에 따라 사용되는 그 밖의 성분 (예를 들어, (D) 성분)이 반응함으로써 점착제층이 형성될 때에, 이들 (A'), (C), (D) 성분과 반응하지 않는 화합물이다.
- [0161] 이와 같이, 에너지선 경화성 화합물 (B)는, 점착제층에 있어서 우레탄계 수지 (A)를 구성하지 않는 성분으로서 존재하게 된다. 우레탄 중합체는, 일반적으로 응집력이 높고 저장 탄성률도 높기 때문에, 단독으로는 워크 표면의 범프 등의 돌기를 매립하기 어렵지만, 본 발명에서는 우레탄 중합체층을 구성하지 않는 에너지선 경화성 화합물 (B)가 배합됨으로써, 점착제층의 저장 탄성률이 낮아져, 범프에 대한 매립성을 확보하기 쉬워진다.
- [0162] 또한, 본 발명에 있어서, 광중합성 불포화 결합은, 에너지선 조사에 의해 반응하는 불포화 결합을 의미하고, 통상, 에틸렌성 이중 결합이고, 바람직하게는 (메트)아크릴로일기에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합이다.
- [0163] 에너지선 경화성 화합물 (B)의 분자량은 35,000 이하가 되는 것이다. 분자량이 35,000보다 커지면, 점착제층의 저장 탄성률을 저하시키기 어려워져, 범프에 대한 매립성을 확보하기 어려워진다. 또한, 우레탄계 수지 (A)와의 상용성이 악화될 우려가 있다. 에너지선 경화성 화합물 (B)의 분자량은, 바람직하게는 150 내지 35,000이고, 더욱 바람직하게는 200 내지 34,000이다. 또한, 분자량이란, 식량을 특정할 수 있는 경우에는 식량이고, 식량을 특정할 수 없는 경우에는 중량 평균 분자량을 의미한다.
- [0164] 에너지선 경화성 화합물 (B)의 배합량은, 사용되는 화합물에 따라 상이하지만, 우레탄계 수지 (A) 100질량부(즉, 우레탄 중합체 (A') 및 주체 반응성 화합물의 합계 100질량부를 의미한다. 이하 동일함)에 대하여, 통상 1 내지 120질량부, 바람직하게는 2 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 4 내지 90질량부이다. 에너지선 경화성 화합물 (B)의 배합량을 이러한 범위로 함으로써, 워크 표면에 대한 추종성과, 점착제 잔류의 역제를 양립한 점착제층이 얻어지기 쉽다.
- [0165] 에너지선 경화성 화합물 (B)의 구체적인 화합물로서는, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 에너지선 경화성 화합물 (B)의 1분자 중의 (메트)아크릴로일기(광중합성 불포화 결합)는 1관능 이상이면 되지만, 2관능 이상이 바람직하고, 2 내지 12관능인 것이 보다 바람직하다.
- [0166] 또한, 본 발명에서 사용되는 에너지선 경화성 화합물 (B)의 구체예로서는, (메트)아크릴레이트 단량체 (B1) 및 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.
- [0167] (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)은, 분자 중에 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이고, 그 (메트)아크릴로일기의 수는, 바람직하게는 2관능 이상, 보다 바람직하게는 3 내지 6이다. 특히, 우레탄계 수지 (A)가 광중합성 불포화 결합을 갖지 않는 경우에는, 점착제층으로의 에너지선 조사 후에 점착 테이프의 점착력을 저감시키기 쉽도록, (메트)아크릴로일기의 수가 4관능 이상인 (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)을 점착제층이 함유하는 것이 바람직하다.
- [0168] (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)로서는, 예를 들어 다가 알코올의 모든 수산기가, (메트)아크릴산과 에스테르를 형성한 완전 에스테르인 다관능 (메트)아크릴산에스테르를 들 수 있다. 여기서, 다가 알코올의 탄소수는 4 내지 10이 바람직하다. 또한, (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)은 분자량이 150 내지 1000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200 내지 800이 되는 것이다.
- [0169] 다관능 (메트)아크릴산에스테르의 구체적인 화합물로서는, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 이들 중에서는, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트가 바람직하다.
- [0170] 또한, (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)은 구조의 특징이 가능하여, 분자량은 식량을 의미한다.
- [0171] (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)은 적은 배합량이어도, 점착제 잔류를 방지하고 또한 에너지선 경화에 의해 점착력을 적절하게 저하시키는 것이 가능한 점에서 바람직하다.
- [0172] 또한, (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)의 배합량은, 구체적으로는 우레탄계 수지 (A) 100질량부에 대하여, 1 내지 20질량부가 바람직하고, 2 내지 15질량부가 보다 바람직하고, 3 내지 10질량부인 것이 더욱 바람직하다. 에너지선 경화성 화합물 (B)는 이러한 배합량으로 함으로써, 점착제층의 점착제 잔류를 적절하게 방지하고, 또한

에너지선 조사에 의해 점착제층의 점착력을 적절하게 저하시키는 것이 가능하다.

- [0173] 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)는 우레탄 결합을 갖고, 말단에 (메트)아크릴로일기를 갖는 중합체이다. 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)로서는, 폴리올 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물과의 반응에 의해 말단 이소시아네이트우레탄 중합체를 생성하고, 그 말단의 관능기에 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)는 (메트)아크릴로일기의 작용에 의해, 에너지선 경화성을 갖는다.
- [0174] 또한, 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)를 얻기 위하여 사용되는, 폴리올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물은, 상기한 중간층의 우레탄(메트)아크릴레이트 (X)에 사용되는, 폴리올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물 각각으로부터 적절히 선택하여 사용되는 것이며, 그 구체적인 설명은 생략한다.
- [0175] 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)는 (메트)아크릴로일기를 갖고, 그 1분자 중의 (메트)아크릴로일기는 2관능 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 12관능, 더욱 바람직하게는 2 내지 10관능이다. 이와 같이, 다관능으로 함으로써, 에너지선 경화에 의해 점착력을 저하시키기 쉬워진다.
- [0176] 또한, 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)의 분자량은 35000 이하가 되는 것인데, 바람직하게는 2000 내지 35000, 보다 바람직하게는 5000 내지 34000이다. 또한, 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)의 분자량은 중량 평균 분자량을 의미한다. 우레탄(메트)아크릴레이트의 분자량을 이러한 범위로 함으로써, 점착제층의 저장 탄성률을 저하시켜, 워크 표면의 요철에 대한 추종성을 확보하기 쉬워진다. 또한, 점착제층 중에 있어서의 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)의 이동이 억제되어, 점착제 테이프의 경시 안정성이 향상된다.
- [0177] 에너지선 경화성 화합물 (B)가 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)인 경우, 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)의 배합량은, 우레탄계 수지 (A) 100질량부에 대하여, 30 내지 120질량부가 바람직하고, 40 내지 100질량부가 바람직하고, 50 내지 90질량부가 더욱 바람직하다. 우레탄(메트)아크릴레이트 (B2)는 이러한 배합량으로 함으로써, 점착제층의 점착 성능을 양호하게 유지하고, 또한 매립성을 확보하기 쉬워진다. 또한, 에너지선 경화에 의해 점착력을 충분히 저하시키고, 나아가, 점착제 잔류도 저감시키기 쉬워진다.
- [0178] (가교제 (C))
- [0179] 본 발명의 점착제 조성물은, 추가로 가교제 (C)를 함유하는 것이 바람직하다. 가교제 (C)는 우레탄 중합체 (A')과 반응하여 우레탄 중합체 (A')을 가교시키는 것이다. 점착제 조성물은 가교제 (C)를 함유함으로써 가교 밀도가 높고, 기계적 강도가 높은 점착제층을 형성하기 쉬워진다. 또한, 점착 테이프를 박리할 때의 점착제 잔류 등도 방지하기 쉬워진다.
- [0180] 가교제 (C)로서는, 우레탄 중합체 (A')이 수산기를 갖는 경우에는, 그 수산기와 반응할 수 있도록, 이소시아네이트기를 2개 이상 갖는 가교제가 바람직하다. 또한, 점착제 조성물은 가교제를 함유하는 경우, 통상, 도포된 후 가열됨으로써 가교되는 것이다.
- [0181] 또한, 반대로 우레탄 중합체 (A')이 이소시아네이트기를 갖고 있고, 가교제 (C)가 수산기를 갖는 것이어도 된다. 우레탄 중합체 (A')은 그 제조 방법상 수산기 또는 이소시아네이트기를 갖고 있는 것이 일반적인 점에서, 이렇게 우레탄 중합체 (A')과 가교제 (C)는 우레탄 결합에 의해 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0182] 본 발명에서 사용 가능한 가교제 (C)로서는, 광중합성 불포화 결합을 함유하는 가교제 (C1)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0183] 또한, 광중합성 불포화 결합을 함유하는 가교제 (C1)은, 바람직하게는 2개 이상의 이소시아네이트기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이고, 보다 바람직하게는 이소시아네이트기를 적어도 2개 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트가 사용된다.
- [0184] 이 우레탄(메트)아크릴레이트는, 중량 평균 분자량이 500 내지 2000이 바람직하고, 700 내지 1000이 보다 바람직하다. 또한, 가교제 (C1)의 1분자가 2개 이상의 광중합성 불포화 결합을 갖고 있는 경우에는, 가교제 (C1)의 동일 분자 중의 광중합성 불포화 결합끼리 중합하기 쉬운 경향이 있다. 그로 인해, 가교제 (C1)이 갖는 광중합성 불포화 결합과 다른 분자가 갖는 광중합성 불포화 결합과의 반응이 일어나기 어려워, 점착제층으로의 에너지선 조사에 의해 점착 테이프의 점착력이 저하되는 효과가 낮은 경우가 있다. 따라서, 가교제 (C1)로서 바람직한 것은, 1분자 중에 1개의 광중합성 불포화 결합을 갖는 것이다. 또한, 가교제 (C1)로서 사용되는 우레탄(메

트)아크릴레이트로서는, 예를 들어 다이셀 올넥스사제의 「EBECRYL 4150」을 들 수 있다.

- [0185] 본 실시 형태에서는, 광중합성 불포화 결합을 갖는 가교제 (C1)을 사용함으로써, 점착제층에 있어서 우레탄계 수지 (A)가 광중합성 불포화 결합을 갖게 된다.
- [0186] 수산기 및 광중합성 불포화 결합을 함유하는 가교제로서는, 예를 들어 측쇄에 수산기 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 아크릴 중합체를 들 수 있다. 이 경우에는, 가교제 (C1)에 의해 가교된 우레탄계 수지 (A)는 소위 아크릴 우레탄 수지가 되는데, 본 발명의 우레탄계 수지 (A)에는 이러한 아크릴 우레탄 수지도 포함되는 것으로 한다.
- [0187] 광중합성 불포화 결합을 함유하는 가교제 (C1)의 배합량은, 우레탄계 수지 (A) 100질량부에 대하여, 5 내지 60 질량부가 바람직하고, 10 내지 50질량부가 보다 바람직하고, 15 내지 45질량부가 더욱 바람직하다. 가교제 (C1)을 이러한 배합량으로 함으로써, 점착제층의 가교 밀도를 양호하게 하면서도, 우레탄계 수지 (A)에 적절한 양의 광중합성 불포화 결합을 도입하는 것이 가능하다.
- [0188] 또한, 점착제 조성물은, 가교제 (C)로서, 광중합성 불포화 결합을 함유하지 않는 가교제 (C2)를 함유하고 있어도 된다. 가교제 (C2)로서는, 우레탄 중합체 (A')이 수산기를 갖는 경우에는, 상기에서 열거한 우레탄 중합체 (A')을 합성하기 위하여 사용되는 폴리이소시아네이트 화합물로부터 적절히 선택하여 사용 가능하다. 또한, 가교 전의 중합체 (A')이 이소시아네이트기를 갖는 경우에는, 공지된 폴리올을 가교제 (C2)로서 사용할 수 있다. 점착제 조성물은 가교제 (C2)를 함유함으로써, 점착제층의 가교 밀도를 충분히 높게 하는 것이 가능하다.
- [0189] 가교제 (C)는, 모두가 광중합성 불포화 결합을 갖는 가교제 (C1)이어도 되고, 모두가 광중합성 불포화 결합을 갖지 않는 가교제 (C2)여도 되지만, 광중합성 불포화 결합을 갖는 가교제 (C1)을 함유하는 것이 바람직하고, 가교제 (C1)과 가교제 (C2)의 양쪽을 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0190] 광중합성 불포화 결합을 함유하지 않는 가교제 (C2)의 배합량은, 우레탄계 수지 (A) 100질량부에 대하여, 0.2 내지 15질량부가 바람직하고, 0.5 내지 10질량부가 보다 바람직하다. 또한, 상기한 바와 같이, 가교제 (C1)과 병용하는 경우에는, 광중합성 불포화 결합을 함유하지 않는 가교제 (C2)의 배합량은 비교적 적어도 되고, 우레탄계 수지 (A) 100질량부에 대하여, 0.2 내지 5질량부가 바람직하고, 0.5 내지 2질량부가 보다 바람직하다.
- [0191] (화합물 (D))
- [0192] 점착제 조성물은 가교제 (C)를 함유하는 경우, 광중합성 불포화 결합과, 가교제 (C)와 반응 가능한 반응성 관능기를 갖는 화합물 (D)를 더 함유하는 것이 바람직하다. 반응성 관능기를 갖는 화합물 (D)는, 우레탄 중합체 (A')이 가교제 (C)와 반응하여 우레탄 중합체쇄를 형성할 때에, 가교제 (C)에 반응하는 것이다.
- [0193] 점착제 조성물이 화합물 (D)를 함유하면, 화합물 (D)에 의해 우레탄계 수지 (A)에 광중합성 불포화 결합이 도입되게 된다. 그로 인해, 점착제층을 에너지선에 의해 경화할 때, 점착제층의 점착력이 저감되기 쉬워져, 점착제 잔류 등도 더욱 방지하기 쉬워진다. 또한, 경시로 점착 테이프의 성능이 안정되기 쉬워진다고 하는 효과도 있다.
- [0194] 화합물 (D)에 함유되는 반응성 관능기로서는 이소시아네이트기나 수산기를 들 수 있다. 또한, 화합물 (D)로서는, 수산기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체를 들 수 있다. 화합물 (D)의 1분자 중에 있어서의 (메트)아크릴로일기(즉, 광중합성 불포화 결합)의 수는, 1분자 중에 2관능 이상 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 5관능이다.
- [0195] 성분 (D)로서 사용되는 (메트)아크릴레이트 단량체는, 분자량이 150 내지 3,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200 내지 2,000이 되는 것이다.
- [0196] 성분 (D)로서 사용되는 (메트)아크릴레이트 단량체로서는, 다가 알코올과 (메트)아크릴산의 부분 에스테르인 다관능 (메트)아크릴산에스테르를 들 수 있다. 여기서, 다가 알코올의 탄소수는 4 내지 10이 바람직하다. 구체적인 화합물로서는, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등이 예시되지만, 이들 중에서는 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트가 바람직하다.
- [0197] 화합물 (D)의 배합량은, 우레탄계 수지 (A) 100질량부에 대하여, 1 내지 30질량부가 바람직하고, 2 내지 20질량부가 보다 바람직하고, 3 내지 15질량부인 것이 더욱 바람직하다. 화합물 (D)를 이러한 범위에서 배합함으로써, 점착제층의 점착 성능에 악영향을 미치는 일 없이, 에너지선의 경화에 의해 점착력을 저감시키기 쉬워져, 점착제 잔류도 방지하기 쉬워진다. 또한, 화합물 (D)는, 에너지선 경화성 화합물 (B)가 (메트)아크릴

레이트 단량체 (B1)을 함유하는 경우에, 통상 사용되는 것이 바람직하다. 이와 같이, 화합물 (D)와 (메트)아크릴레이트 단량체 (B1)을 병용하면, 본 발명의 효과를 보다 발휘하기 쉬워진다.

- [0198] (에너지선 중합 개시제 (E))
- [0199] 점착제 조성물은, 추가로 에너지선 중합 개시제 (E)를 함유하는 것이 바람직하다. 점착제층은 에너지선 중합 개시제 (E)를 함유함으로써, 에너지선의 조사에 의해 용이하게 경화되는 것이 가능해진다. 에너지선 중합 개시제 (E)로서는, 상기에서 열거한 중간층용 수지 조성물에 사용될 수 있는 광중합 개시제로부터 적절히 선택하여 사용 가능하다.
- [0200] 에너지선 중합 개시제 (E)의 배합량은, 광중합성 불포화 결합을 갖고 있는 우레탄 중합체 (A'), 가교제 (C1), 에너지선 경화성 화합물 (B), 화합물 (D) 등의 광중합성 불포화 결합을 갖는 화합물의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.05 내지 25질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 20질량부, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 15질량부이다.
- [0201] 또한, 점착제 조성물은, 우레탄계 점착제에 종래 사용되고 있는 그 밖의 첨가제를 함유하고 있어도 되고, 탄산 칼슘, 산화티타늄 등의 충전제, 착색제, 산화 방지제, 소포제, 광안정제 등을 함유하고 있어도 된다.
- [0202] 점착제층의 두께는, 웨이퍼 표면의 범프 높이 등, 점착 테이프가 부착되는 피착면의 표면 상태에 따라서 적절히 조정할 수 있지만, 바람직하게는 2 내지 150 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 5 내지 100 $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 8 내지 50  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0203] <박리제>
- [0204] 점착제층 상에 설치되는 박리제나, 후술하는 제조 방법의 공정에서 사용되는 박리제는, 편면 박리 처리된 박리 시트나, 양면 박리 처리된 박리 시트 등이 사용되고, 박리제용의 기재 상에 박리제를 도포한 것 등을 들 수 있다.
- [0205] 박리제용 기재로서는, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌 나프탈레이트 수지 등의 폴리에스테르 수지 필름, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지 등의 폴리올레핀 수지 필름 등의 플라스틱 필름 등을 들 수 있다.
- [0206] 박리제로서는, 예를 들어 실리콘계 수지, 올레핀계 수지, 이소프렌계 수지, 부타디엔계 수지 등의 고무계 엘라스토퍼, 장쇄 알킬계 수지, 알키드계 수지, 불소계 수지 등을 들 수 있다.
- [0207] 또한, 박리제의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 5 내지 200 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 10 내지 120 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0208] [점착 테이프의 제조 방법]
- [0209] 본 발명의 점착 테이프는, 그 제조 방법이 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0210] 중간층은, 예를 들어 기재의 한쪽 면에, 중간층용 수지 조성물의 용액을 직접 도포하여 도포막을 형성한 후, 필요에 따라 건조하고, 또한 경화 처리를 행하여 형성할 수 있다. 또한, 중간층은, 박리제의 박리 처리면에, 중간층용 수지 조성물의 용액을 도포하여 도포막을 형성한 후, 필요에 따라 건조하고, 반경화 처리를 행함으로써 박리제 상에 반경화층을 형성하고, 이 반경화층을 기재에 접합하고, 반경화층을 완전히 경화시켜 형성해도 된다. 이때, 박리제는, 반경화층을 완전히 경화시키기 전, 또는 경화시킨 후에 적절히 제거하면 된다. 또한, 중간층의 경화는, 도포막에 에너지선을 조사하여 중합 경화시키는 것이 바람직하다. 에너지선은 자외선인 것이 바람직하다. 또한, 중간층을 올레핀계 재료를 사용하여 형성하는 경우에는, 압출 성형 등에 의해 중간층을 형성해도 된다.
- [0211] 또한, 점착제층은, 점착제 조성물을 도포한 후, 점착제 조성물을 가열하여 가교하고, 또한 필요에 따라 건조하여 형성하는 것이 바람직하다. 이때, 점착제 조성물은, 중간층 또는 기재 상에 직접 도포해도 되고, 박리제의 박리 처리면에 도포하여 점착제층을 형성하고, 그 후, 중간층 또는 기재 상에 점착제층을 접합하여 형성해도 된다. 점착제층 상에 배치되는 박리제는 필요에 따라서 박리해도 된다.
- [0212] 중간층이나 점착제층을 형성할 때에는, 중간층용 수지 조성물 또는 점착제 조성물에 추가로 유기 용매를 배합하여, 중간층용 수지 조성물 또는 점착제 조성물의 희석액으로 해도 된다. 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들어 메틸에틸케톤, 아세톤, 아세트산에틸, 테트라히드로푸란, 디옥산, 시클로헥산, n-헥산, 톨루엔, 크실렌, n-프로

판올, 이소프로판올 등을 들 수 있다.

- [0213] 또한, 이들 유기 용매는, 중간층용 수지 조성물 또는 점착제 조성물 중에 포함되는 각 성분의 합성 시에 사용된 유기 용매를 그대로 사용해도 되고, 그 이외의 1종 이상의 유기 용매를 첨가해도 된다.
- [0214] 중간층용 수지 조성물 또는 점착제 조성물은, 공지된 도포 방법에 의해 도포할 수 있다. 도포 방법으로서, 예를 들어, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 바 코팅법, 나이프 코팅법, 롤 코팅법, 블레이드 코팅법, 다이 코팅법, 그라비아 코팅법 등을 들 수 있다.
- [0215] [점착 테이프의 사용 방법]
- [0216] 본 발명의 점착 테이프는, 각종 워크에 부착하여 워크를 가공할 때에 사용하는 것이며, 요철이나 돌기가 있는 워크면에 부착하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0217] 또한, 반도체 웨이퍼 표면, 특히 범프가 형성된 웨이퍼 표면에 부착하여, 반도체 웨이퍼 표면 보호용 점착 테이프로서 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 점착 테이프는 반도체 웨이퍼 표면에 부착하여, 그 후의 웨이퍼 이면 연삭 시에, 웨이퍼 표면에 형성된 회로를 보호하는 백 그라운드 테이프로서 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 점착 테이프가 중간층을 갖는 경우에는, 웨이퍼 표면에 범프 등에 의해 고저차가 있어도 매립성이 양호하기 때문에, 웨이퍼 표면의 보호 성능이 양호해진다. 이 경우, 점착 테이프를 반도체 웨이퍼의 표면에 부착할 때의 점착 테이프 온도는, 예를 들어 40 내지 80℃ 정도이고, 바람직하게는 50 내지 70℃이다.
- [0218] 본 발명에 있어서는 점착제층이 에너지선 경화형이고, 반도체 웨이퍼 등의 워크 표면에 부착된 점착 테이프는, 에너지선이 조사되어 에너지선 경화된 후, 워크 표면으로부터 박리되는 것이다. 따라서, 점착 테이프는, 점착력을 저하시키고 나서 박리되기 때문에, 그 박리성이 양호해진다. 또한, 상기와 같이 경화 후의 점착 테이프는 박리될 때에 점착제 잔류가 발생하기 어려워진다.
- [0219] 또한, 점착 테이프는 반도체 웨이퍼용에 사용하는 경우, 백 그라운드 시트에 한정되지 않고, 기타의 용도로 사용하는 것도 가능하다. 예를 들어, 점착 테이프는 웨이퍼 이면에 부착되어, 웨이퍼를 다이싱할 때에 웨이퍼를 보유 지지하는 다이싱 시트로서 사용해도 된다. 이 경우의 웨이퍼는, 관통 전극이 형성되어 있는 것 등, 웨이퍼 이면에 범프 등의 돌기나 요철이 형성되어 있는 것이어도 된다.
- [0220] **실시에**
- [0221] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0222] 본 발명에 있어서의 측정 방법, 평가 방법은 이하와 같다.
- [0223] [중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn)]
- [0224] 겔 침투 크로마토그래프 장치(제품명 「HLC-8220」, 도소 가부시끼가이샤제)를 사용하여, 하기의 조건 하에서 측정하고, 표준 폴리스티렌 환산으로 측정된 값을 사용하였다.
- [0225] (측정 조건)
- [0226] 칼럼: 「TSK guard column HXL-H」 「TSK gel GMHXL(×2)」 「TSK gel G2000HXL」(모두 도소 가부시끼가이샤제)
- [0227] 칼럼 온도: 40℃ 전개 용매: 테트라히드로푸란 유속: 1.0mL/min
- [0228] [손실 정접(tan δ)]
- [0229] 각 실시예 및 비교예에서 사용한 중간층용 수지 조성물을, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름계 박리 필름(린텍 가부시끼가이샤제, 제품명 「SP-PET381031」, 두께 38μm) 상에 파운틴 다이 방식으로 도포하여 도막을 형성하였다. 그리고, 도막측에서 자외선을 조사하여 반경화층을 형성하였다.
- [0230] 또한, 자외선 조사는, 자외선 조사 장치로서 벨트 컨베이어식 자외선 조사 장치(아이 그래픽스사제, 제품명 「ECS-4011GX」)를 사용하고, 자외선원으로서 고압 수은 램프(아이 그래픽스사제, 제품명 「H04-L41」)를 사용하고, 조사 조건으로서 광 파장 365nm의 조도 112mW/cm<sup>2</sup>, 광량 177mJ/cm<sup>2</sup>(아이 그래픽스사제의 자외선 광량계 「UVPF-A1」에서 측정)의 조건 하에서 행하였다.
- [0231] 형성한 반경화층 상에, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름계 박리 필름(린텍 가부시끼가이샤제, 제품명 「SP-

PET381031」, 두께 38 $\mu$ m)을 라미네이트하고, 또한 자외선 조사(상기의 자외선 조사 장치, 자외선원을 사용하고, 조사 조건으로서, 조도 271mW/cm<sup>2</sup>, 광량 1,200mJ/cm<sup>2</sup>)를 행하여, 완전히 경화시켜서, 양면에 박리 필름이 부착된 두께 200 $\mu$ m의 중간층을 형성하였다.

[0232] 이렇게 형성한 중간층을 5개 준비하고, PET계 박리 필름을 박리하여 박리면끼리를 맞대서 순차 적층함으로써 중간층 적층체(두께 1,000 $\mu$ m)를 제조하였다.

[0233] 이어서, 얻어진 중간층 적층체를 직경 10mm의 원형으로 편칭하여, 점탄성을 측정하기 위한 시료를 얻었다. 점탄성 측정 장치(티·에이·인스트루먼트사제, 제품명 「ARES」)에 의해, 상기의 시료에 주파수 1Hz의 왜곡을 부여하고, 4 $^{\circ}$ /분의 승온 속도로 -50 내지 150 $^{\circ}$ C의 저장 탄성률(G')을 측정하여, 50 $^{\circ}$ C에서의 손실 정접(tan  $\delta$ )을 얻었다.

[0234] [과단 응력]

[0235] 양면에 폴리에틸렌테레프탈레이트계 박리 필름(린텍 가부시키가이샤제, 제품명 「SP-PET381031」)이 부착된 점착제층(두께 200 $\mu$ m)을 제조하였다. 여기에서는, 실시예, 비교예와 동일한 방법으로, 한쪽의 박리 필름 상에 두께를 40 $\mu$ m로 변경하여 점착제층을 형성하고, 그 후, 점착제층에 다른 쪽의 박리 필름을 부착하였다. 이러한 박리 필름에 끼워진 점착제층을 5장 준비하고, 한쪽의 박리 필름을 박리하여 노출시킨 점착제층의 표면끼리를 대향시켜서 적층시켰다. 이 수순을 반복하여 감으로써, 5층의 점착제층이 적층된 두께 200 $\mu$ m의 점착제층을 얻었다. 2장의 박리 필름 사이에 끼워진 점착제층의 적층체를, 린텍 가부시키가이샤제 UV 조사 장치 「RAD-2000m/12」에서 조도 220mW/cm, 조사 속도 15mm/초로 자외선을 조사한 후, 점착제층의 경화물을 15mm $\times$ 150mm로 잘라내었다. 계속해서, 양끝 25mm 부분에 필름 인장용의 라벨을 부착하고, 측정 대상 부분이 15mm $\times$ 100mm인 직사각형의 샘플을 제조하였다. 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제 「오토그래프 AG-IS500N」에서 인장 속도 200mm/분으로 측정했을 때의 과단 응력을 측정하였다.

[0236] [에너지선 조사 전의 점착력]

[0237] 실시예 및 비교예의 점착 테이프를 25mm 폭으로 균등하게 절단하고, 피착체인 실리콘 미러 웨이퍼 상에 점착 테이프를 임시 적치하고, 그 위를 무게 1kg의 물을 1 왕복시켜, 자중에 의한 부하를 가함으로써 부착하였다. 부착 후, 23 $^{\circ}$ C, 상대 습도 50% 환경 하에서 1시간 보관한 후에, 인장 시험기(오리엔테크사제, 제품명 「텐실론」)를 사용하여, 박리 각도 180 $^{\circ}$ , 박리 속도 300mm/분으로 점착 테이프를 박리했을 때의 점착력을 측정하였다.

[0238] [에너지선 조사 후의 점착력]

[0239] 실시예 및 비교예의 점착 테이프를 25mm 폭으로 균등하게 절단하고, 피착체인 실리콘 미러 웨이퍼 상에 점착 테이프를 임시 적치하고, 그 위를 무게 1kg의 물을 1 왕복시켜, 자중에 의한 부하를 가함으로써 부착하였다. 부착 후, 23 $^{\circ}$ C, 상대 습도 50% 환경 하에서 1시간 보관하고, 린텍 가부시키가이샤제 UV 조사 장치 「RAD-2000m/12」에서 조도 220mW/cm, 조사 속도 15mm/초로 하여 점착 테이프측에서 자외선을 조사한 후, 23 $^{\circ}$ C, 상대 습도 50% 환경 하에 5분 방치시킨 후에, 인장 시험기(오리엔테크사제, 제품명 「텐실론」)를 사용하여, 박리 각도 180 $^{\circ}$ , 박리 속도 300mm/분으로 점착 테이프를 박리했을 때의 점착력을 측정하였다.

[0240] [매립성 평가]

[0241] 범프 높이 250 $\mu$ m, 피치 500 $\mu$ m, 평면에서 보아 직경 300 $\mu$ m의 구상 범프가 부착된 웨이퍼(Waltz사제, 8인치 웨이퍼, 범프 사양 Sn/Ag/Cu=96.5/3/0.5질량%, 웨이퍼 표면 재질 SiO<sub>2</sub>)에 실시예 및 비교예에서 제조한 점착 테이프를, 린텍 가부시키가이샤제 라미네이터 「RAD-3510F/12」를 사용하여 부착하였다. 또한, 부착할 때, 장치의 라미네이트 테이블과 라미네이트 롤을 60 $^{\circ}$ C로 설정하였다. 라미네이트 후, 린텍 가부시키가이샤제 UV 조사 장치 「RAD-2000m/12」에서 조도 220mW/cm, 조사 속도 15mm/초로 점착 테이프측에서 자외선을 조사하였다. 이렇게 하여 얻어진 점착 테이프가 부착된 평가 웨이퍼를, 디지털 현미경(가부시키가이샤 키엔스제, 제품명 「VHX-1000」)을 사용하여 기재측에서 범프 주변에 발생한 원형의 공극 직경을 측정하고, 이하의 식에 의해 매립성을 산출하였다.

[0242] 매립성=공극의 직경/범프 직경 $\times$ 100 [%]

[0243] 산출한 매립성을 110% 이상 130% 미만의 적당한 공극을 갖고 있는 것을 최선으로 하여, 이하의 평가 기준으로 평가하였다.

- [0244] A: 매립성=110% 이상 130% 미만
- [0245] B: 매립성=130% 이상 140% 미만
- [0246] C: 매립성=110% 미만, 또는 140% 이상
- [0247] [범프에 대한 접착제 잔류 평가]
- [0248] 상기의 매립성 평가 시험과 동일하게 제조한, 점착 테이프가 부착된 평가 웨이퍼로부터, 23℃, 상대 습도 50%의 환경 하에서 인장 시험기(오리엔테크사제, 제품명 「텐실론」)에서 인장 속도 120mm/분으로 점착 테이프를 박리하였다. 박리 후, 웨이퍼를 가부시킴가이샤 키엔스제 전자 현미경 「VE-9800」으로, 웨이퍼의 범프 부분을 관찰하여, 접착제 잔류의 유무를 확인하였다.
- [0249] [중간층 부착 기재의 제조]
- [0250] 단관능 우레탄 아크릴레이트 40질량부, 이소보르닐아크릴레이트(IBXA) 45질량부, 히드록시프로필아크릴레이트(HPA) 15질량부, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)(쇼와 덴코 가부시킴가이샤, 제품명 「카렌즈 MTPE1」, 제2급 4관능의 티올 함유 화합물, 고형분 농도 100질량부%) 3.5질량부, 가교제 1.8질량부 및 광중합 개시제로서의 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(BASF사제, 제품명 「다로큐어 1173」, 고형분 농도 100질량부%) 1.0질량부를 배합하여, 중간층용 수지 조성물을 조정하였다. 이 중간층용 수지 조성물을, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름계 박리 필름(런텍 가부시킴가이샤제, 제품명 「SP-PET381031」, 두께 38 $\mu$ m) 상에 파운틴다이 방식으로 도포하여 도막을 형성하였다.
- [0251] 그리고, 도막측에서 자외선을 조사하여 반경화층을 형성하였다. 또한, 자외선 조사는, 자외선 조사 장치로서 벨트 컨베이어식 자외선 조사 장치(아이 그래픽스사제, 제품명 「ECS-401GGX」)를 사용하고, 자외선원으로서는 고압 수은 램프(아이 그래픽스사제, 제품명 「H04-L41」)를 사용하고, 조사 조건으로서 광 파장 365nm의 조도 112mW/cm<sup>2</sup>, 광량 177mJ/cm<sup>2</sup>(아이 그래픽스사제, 제품명 「UVPF-A1」에서 측정)의 조건 하에서 행하였다.
- [0252] 형성한 반경화층 상에 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)계 필름(도요보 가부시킴가이샤제, 제품명 「코스모샤인 A4100」, 두께 50 $\mu$ m)을 포함하는 기재를 라미네이트하고 PET 필름측으로부터 또한 자외선 조사(상기의 자외선 조사 장치, 자외선원을 사용하고, 조사 조건으로서, 조도 271mW/cm<sup>2</sup>, 광량 1200mJ/cm<sup>2</sup>)를 행하여, 완전히 경화시켜서, 기재의 PET 필름 상에 두께 300 $\mu$ m의 중간층을 형성하여, 중간층 부착 기재를 얻었다.
- [0253] 또한, 주파수 1Hz에서 측정된 50℃에서의 중간층의 손실 정점(tan  $\delta$ )은 1.92였다.
- [0254] 또한, 이하의 실시예, 비교예에 있어서 각 질량부는, 희석액으로 희석되어 있는 것에 대해서는 고형분 환산으로 나타낸 것이다.
- [0255] [실시예 1]
- [0256] 우레탄 중합체 (A')으로서, 우레탄 골격을 갖고, 복수의 수산기를 갖는 폴리우레탄폴리올(도요켄 가부시킴가이샤제, 제품명 「SH-101」, 중량 평균 분자량: 100,000)을 준비하고, 이 우레탄 중합체 (A') 100질량부에, 가교제 (C1)로서 복수의 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 아크릴레이트(다이셀 올렉스제, 제품명 「EBECRYL4150」, 중량 평균 분자량: 1,040)를 32질량부, 에너지선 경화성 화합물 (B)로서의 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(식량: 352) 및 화합물 (D)로서의 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(식량: 298)의 혼합물(질량비(C:D)=40:60)(신나카무라 가가쿠 가부시킴가이샤제, 제품명 「A-TMM-3LM-N」)을 17질량부, 에너지선 중합 개시제 (E)로서 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(BASF사제, 제품명 「Irgacure651」)을 5질량부, 가교제 (C2)로서 폴리이소시아네이트 화합물(도요켄 가부시킴가이샤제 「T-501B」)을 1질량부 첨가하여, 10분간 교반을 행하고, 톨루엔으로 희석하여 고형분 농도 40질량%의 점착제 조성물을 조정하였다.
- [0257] 계속해서, 조정한 점착제 조성물을, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 박리 필름(런텍 가부시킴가이샤제, 제품명 「SP-PET381031」, 두께 38 $\mu$ m)에 도포하고, 100℃에서 2분간 가열하고, 건조시켜 박리 필름 상에 두께 10 $\mu$ m의 점착제층을 형성하였다.
- [0258] 그 후, 먼저 제조한 중간층 부착 기재 상의 박리 필름을 제거하여, 표출된 중간층에, 박리 필름 상의 점착제층을 접합한 후, 폭 방향에 있어서의 단부의 불필요 부분을 재단 제거하여, 기재, 중간층, 점착제층 및 박리 필름이 이 순으로 설치된 점착 테이프를 얻었다. 이 점착 테이프의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0259] [실시예 2]

- [0260] 우레탄 중합체 (A')을 도요켄 가부시끼가이샤제, 제품명 「SP-205」, 중량 평균 분자량: 98,000)로 변경하여 점착제 조성물을 조정한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 수순으로 점착 테이프를 제조하였다.
- [0261] [실시예 3]
- [0262] 「A-TMM-3LM-N」 17질량부를, 에너지선 경화성 화합물 (B)로서의 우레탄 아크릴레이트(네가미 고교 가부시끼가이샤제, 제품명 「UN-6200」, 2관능, 중량 평균 분자량 6,270) 100질량부로 변경하여 점착제 조성물을 조정한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 수순으로 점착 테이프를 제조하였다.
- [0263] [실시예 4]
- [0264] 우레탄 중합체 (A')을 도요켄 가부시끼가이샤제, 제품명 「SP-205」로 변경하여 점착제 조성물을 조정한 것 이외에는, 실시예 3과 동일한 수순으로 점착 테이프를 제조하였다.
- [0265] [실시예 5]
- [0266] 「A-TMM-3LM-N」 17질량부를, 에너지선 경화성 화합물 (B)로서의 우레탄 아크릴레이트(6관능, 중량 평균 분자량 33,000) 100질량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 수순으로 점착 테이프를 제조하였다.
- [0267] [비교예 1]
- [0268] 2-에틸헥실아크릴레이트 94질량부 및 2-히드록시에틸아크릴레이트 6질량부를 중합하여 얻은 아크릴 공중합체에, 2-이소시아네이트에틸메타크릴레이트(쇼와 덴코 가부시끼가이샤제, 제품명 「카렌즈 MOI」)를 아크릴 공중합체 중의 수산기에 대한 부가율이 몰수 기준으로 50%가 되도록 부가한 메타크릴로일기 부가 아크릴 공중합체(중량 평균 분자량: 900,000, 고휘분량: 35질량%)를 조정하였다. 이 공중합체 100질량부에, 광중합 개시제로서 1-히드록실시클로헥실페닐케톤(BASF사제, 제품명 「Irgacure184」)을 3질량부, 가교제로서 폴리이소시아네이트 화합물(도요켄 가부시끼가이샤제, 제품명 「BHS-8515」)을 0.8질량부 첨가하고, 30분간 교반을 행하여, 아크릴계 점착제 조성물을 조정하였다. 얻어진 아크릴계 점착제 조성물을, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 박리 필름(린텍 가부시끼가이샤제, 제품명 「SP-PET381031」, 두께 38 $\mu$ m)에 도포하고, 건조시켜 두께 10 $\mu$ m의 점착제층을 형성하였다.
- [0269] 먼저 제조한 중간층 부착 기재 상의 박리 필름을 제거하여, 표출된 중간층과, 박리 필름 상의 점착제층을 접합한 후, 폭 방향에 있어서의 단부의 불필요 부분을 재단 제거하여, 기재, 중간층, 점착제층 및 박리 필름이 이 순으로 설치된 점착 테이프를 얻었다. 이 점착 테이프의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0270] [비교예 2]
- [0271] 2-에틸헥실아크릴레이트 90질량부, 4-히드록시부틸아크릴레이트 10질량부를 중합하여 얻은 아크릴 공중합체에, 2-이소시아네이트에틸메타크릴레이트(쇼와 덴코 가부시끼가이샤제, 제품명 「카렌즈 MOI」)를 아크릴 공중합체 중의 수산기에 대한 부가율이 몰수 기준으로 65%가 되도록 부가하여 메타크릴로일기 부가 아크릴 공중합체(중량 평균 분자량: 1,000,000, 고휘분량: 25질량%)를 얻었다. 이 공중합체 100질량부에, 광중합 개시제로서 1-히드록실시클로헥실페닐케톤(BASF사제, 제품명 「Irgacure184」)을 3질량부, 가교제로서 폴리이소시아네이트 화합물(도요켄 가부시끼가이샤제, 제품명 「BHS-8515」)을 1.1질량부 첨가하고, 30분간 교반을 행하여, 아크릴계 점착제 조성물을 조정하였다. 그 이외는 비교예 1과 동일한 수순으로 점착 테이프를 제조하였다.
- [0272] [비교예 3]
- [0273] 2-에틸헥실아크릴레이트 90질량부, 4-히드록시부틸아크릴레이트 10질량부를 중합하여 얻은 아크릴 공중합체에, 2-이소시아나토에틸메타크릴레이트(쇼와 덴코 가부시끼가이샤제, 제품명 「카렌즈 MOI」)를 아크릴 공중합체 중의 수산기에 대한 부가율이 몰수 기준으로 75%가 되도록 부가하여 메타크릴로일기 부가 아크릴 공중합체(중량 평균 분자량: 1,000,000, 고휘분량: 25질량%)를 얻었다.
- [0274] 이 공중합체 100질량부에, 광중합 개시제로서 1-히드록실시클로헥실페닐케톤(BASF사제, 제품명 「Irgacure184」)을 5질량부, 가교제로서 폴리이소시아네이트 화합물(제품명 도요켄 가부시끼가이샤제, 제품명 「BHS-8515」)을 1.2질량부 첨가하고, 30분간 교반을 행하여, 아크릴계 점착제 조성물을 조정하였다. 그 이외는 비교예 1과 동일한 수순으로 점착 테이프를 제조하였다.
- [0275] [비교예 4]
- [0276] 「A-TMM-3LM-N」을 첨가하지 않은 것 이외는, 실시예 1과 동일한 수순으로 점착 테이프를 제조하였다.

표 1

	과단 응력 [MPa]	점착력 [mN/25mm]		매립성	점착제 잔류
		자외선 조사 전	자외선 조사 후		
실시예 1	9.7	7700	620	A	없음
실시예 2	17.3	22000	1300	B	없음
실시예 3	3.4	5000	750	A	없음
실시예 4	3.9	9200	670	B	없음
실시예 5	13.6	3800	540	B	없음
비교예 1	0.59	4800	880	A	있음
비교예 2	1.28	4500	780	A	있음
비교예 3	1.23	4200	780	A	있음
비교예 4	5.8	900	250	C	평가 불가

[0277]

[0278]

이상의 실시예 1 내지 5에서는, 점착제 조성물이, 우레탄계임과 함께, 우레탄계 수지 (A)에 비반응인 에너지선 경화성 화합물 (B)를 함유함으로써, 범프의 매립성(위크의 표면 형상에 대한 점착제층의 추종성)이 양호해지는 동시에, 과단 응력이 높은 것이 되어 박리 시의 점착제 잔류를 방지할 수 있었다. 또한, 에너지선 경화 전의 점착력을 높게 함과 함께, 경화 후의 점착력을 충분히 낮게 할 수 있었기 때문에, 박리성, 점착성이 우수한 것이었다.

[0279]

한편으로, 비교예 1 내지 3에서는, 점착제 조성물이 아크릴계였기 때문에, 과단 응력이 낮아 점착제 잔류를 방지할 수 없었다. 또한, 비교예 4에서는, 우레탄계였지만, 에너지선 경화성 화합물 (B)를 함유하지 않기 때문에, 점착제층의 유연성이 떨어지고, 매립성이 충분하지 않았다.