

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5921927号
(P5921927)

(45) 発行日 平成28年5月24日(2016.5.24)

(24) 登録日 平成28年4月22日(2016.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	
C09J 7/00 (2006.01)	C09J 7/00	
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00	
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	
C09J 11/08 (2006.01)	C09J 11/08	
H01L 21/301 (2006.01)	H01L 21/78	M

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2012-71956 (P2012-71956)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成24年3月27日 (2012.3.27)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2013-203799 (P2013-203799A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成25年10月7日 (2013.10.7)	(74) 代理人	100122954
審査請求日	平成26年12月16日 (2014.12.16)		弁理士 長谷部 善太郎
		(74) 代理人	100150681
			弁理士 佐藤 莊助
		(74) 代理人	100162396
			弁理士 山田 泰之
		(74) 代理人	100105061
			弁理士 児玉 喜博
		(72) 発明者	平山 高正
			大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加熱剥離型粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱膨張性微小球を含有する熱膨張性粘着層と、該熱膨張性粘着層とは異なる粘着層を積層した基材レス両面粘着シートであって、粘着層がエネルギー線硬化型粘着剤からなり、熱膨張性粘着層よりも高い弾性率を有することを特徴とする加熱剥離型粘着シート。

【請求項2】

粘着層の弾性率が500MPa以下である請求項1記載の加熱剥離型粘着シート。

【請求項3】

粘着層と熱膨張性粘着層との間に弾性層を有する請求項1又は2に記載の加熱剥離型粘着シート。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の加熱剥離型粘着シートを用いて、電子部品や半導体部品の加工を施すことを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加熱処理にて接着力を低減できて被着体より簡単に剥離でき、電子部品等の加工工程に適用に好適な加熱剥離型粘着シートに関する。

また、産業の利用分野として電子部品（例えば半導体ウエハ・積層セラミック部品）などの加工用（研磨用・ダイシング用など）に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、基材上に発泡剤含有の粘着層を設けてなる加熱剥離型粘着シートが知られていた（特許文献1～5）。この加熱剥離型粘着シートは、被着体の切断加工に耐える粘着保持力と、形成された切断片の容易な剥離回収との両立を図ったものである。すなわち、この粘着シートは、被着体との貼り合せ時には高い粘着性を有する一方、切断片の回収時には、加熱により熱膨張性微小球を含有する発泡性感圧接着剤層が発泡又は膨張して感圧接着剤層の表面が凹凸状に変化し、被着体との接着面積の減少により粘着力が低下又は消失するため、前記切断片を容易に剥離することができるという特徴を有している。特に、被着体が脆弱である場合や薄層の場合には、被着体を貼付けした粘着シートに支持体を貼り合

10

【0003】

しかしながら、このような台座方式で使用される従来の加熱剥離型粘着シートでは、例えば、被着体を加熱処理した後の加熱剥離型粘着シート基材の熱収縮により収縮応力が発生し被着体に反りが生じ、その後のプロセスでの搬送性や加工性に問題が生じる場合がある。この現象は、被着体が大面積になるほど、顕著に現れる。この問題に対して、熱剥離型粘着シートに基材を用いず、粘着層のみで被着体と支持体を貼付けることで、基材の熱収縮による収縮応力が低減し、反りを防止する効果になったと考えられる。しかしながら、この場合加熱剥離時の剥離力が低下するという問題が生じる。これは、加熱剥離型粘着シートを加熱剥離する際、熱膨張性微小球の発泡による剥離応力が、粘着剤を拘束する基

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特公昭51-024534号公報

【特許文献2】特開昭56-061468号公報

【特許文献3】特開昭56-061469号公報

【特許文献4】特開昭60-252681号公報

【特許文献5】特開2009-040930号報

【特許文献6】特開2003-292916号報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、加熱処理後に基材の収縮による被着体の反りを防止すると共に、加熱剥離時には良好な剥離性を有する加熱剥離型粘着シート、該粘着シートを用いた電子部品や半導体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、熱膨張性微小球を含有する熱膨張性粘着層と、粘着層を積層した基材レス両面粘着シートであって、加熱剥離される両面粘着シートの粘着層が熱膨張性粘着層よりも高弾性率を有することを特徴とする加熱剥離型粘着シート、及びそのシートを用いることで加工性と剥離性の両立を実現できることを見出した。

40

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、熱膨張性微小球を含有する熱膨張性粘着層と、該熱膨張性粘着層よりも弾性率の高い粘着層を積層した基材レス粘着シートを用いることで、加熱工程後も被着体に反りを生じず、また、加熱剥離時の発泡応力の方向をコントロールすることで加熱剥離性の低下を防止することが出来る。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 0 8 】

【 図 1 】 弾性層を有しない本発明の加熱剥離型粘着シート

【 図 2 】 弾性層を有する本発明の加熱剥離型粘着シート

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

本発明による加熱剥離型粘着シートは、少なくとも一層の熱膨張性微小球を含有して加熱により膨張する熱膨張性粘着層を有する2層以上の積層粘着剤からなる。その例を図1、図2に示す。1が熱膨張性粘着層、2が粘着層である。さらに必要に応じてセパレータ3及び弾性層4が設けられる。

そして、本発明の加熱剥離型粘着シートは、基材レスの粘着シートであって、それは、熱により収縮する可能性がある基材層、つまり、粘着や熱膨張性の作用を有さず、熱膨張性粘着層や粘着剤層を支持するための層である基材を有しない加熱剥離型粘着シートであり、基本的には上記の熱膨張性粘着層と粘着層からなる積層体から構成される。なお、いわゆる剥離シートも基材層には包含されない。

【 0 0 1 0 】

(熱膨張性粘着層)

熱膨張性粘着層は、熱膨張性微小球を含有して加熱により膨張し、その膨張による凹凸変形を介し表面の粘着層も凹凸変形させて被着体に対する接着力を低減させるものである。従って被着体に接着した加熱剥離型粘着シートを任意な時にその熱膨張性粘着層を加熱処理して、被着体より簡単に剥離することを可能とするものである。

【 0 0 1 1 】

熱膨張性粘着層は、例えば熱膨張性微小球と結合剤の混合層などとして形成することができる。その結合剤としては、熱膨張性微小球の加熱による発泡及び/又は膨張を許容するポリマー類やワックス類などの適宜なものをいう。就中、熱膨張性微小球の発泡及び/又は膨張を可及的に拘束しないものが好ましい。前記熱膨張性微小球の加熱膨張性及び被着体に対する粘着層を介した接着力等の粘着特性の制御性などの点より、特に好ましく用いる結合剤は粘着剤である。

【 0 0 1 2 】

前記の熱膨張性粘着層に使用される粘着剤としては、特に限定はなく、例えばゴム系やアクリル系、ビニルアルキルエーテル系やシリコン系、ポリエステル系やポリアミド系、ウレタン系やフッ素系、スチレン-ジエンブロック共重合体系等のポリマーを用いたものや、融点が約200以下等の熱溶融性樹脂を配合してクリープ特性を改良したもの、放射線硬化型のものや、それらに必要に応じて例えば架橋剤や粘着付与剤、可塑剤や軟化剤、充填剤や顔料、着色剤や老化防止剤、界面活性剤等の各種の添加剤を配合したなどの適宜なものの1種又は2種以上を用いることができる。

これらの粘着剤の例としては特開昭56-61468号公報、同63-30205号公報、同63-17981号公報、特公昭56-13040号公報等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

粘着層を介した被着体に対する加熱前の適度な接着力の制御性と加熱による接着力の低減性とのバランスなどの点より好ましい前記の粘着剤は、常温から150の温度域における動的弾性率が5万~1000万dyn/cm²のポリマーをベースポリマーとするものであるが、これに限定されない。

【 0 0 1 4 】

このような粘着剤は、例えば天然ゴムやポリイソブレンゴム、スチレン・ブタジエンゴムやスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴムや再生ゴムやブチルゴム、ポリイソブチレンやNBRの如きゴム系ポリマーをベースポリマーに用いたゴム系粘着剤、アクリル酸ないしメタクリル酸のアルキルエステルを成分とするアクリル系重合体をベースポリマーに用いたアクリル系粘着剤などである。

【 0 0 1 5 】

なお前記のアクリル系重合体としては、例えばメチル基やエチル基、プロピル基やブチル基、アミル基やヘキシル基、ヘプチル基や2-エチルヘキシル基、イソオクチル基やイソノニル基、イソデシル基やドデシル基、ラウリル基やトリデシル基、テトラデシル基やペンタデシル基、ヘキサデシル基やヘプタデシル基、オクタデシル基やノナデシル基、エイコシル基の如き炭素数が1~20、就中4~18の直鎖又は分岐のアルキル基を有するアクリル酸やメタクリル酸のエステルの1種又は2種以上を用いたものがあげられる。

特に主成分のアクリルモノマーとしては、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、メチルメタクリレートなどが好ましく用いられる。

【0016】

また用いるアクリル系重合体は、凝集力や耐熱性や架橋性等の改質などを目的に適宜なモノマーの1種又は2種以上を共重合したものであってもよい。その共重合モノマーについては特に限定はなく、前記アクリル酸系アルキルエステルと共重合しうるものであればよい。

【0017】

ちなみに前記共重合モノマーの例としては、アクリル酸やメタクリル酸、カルボキシエチルアクリレートやカルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸やマレイン酸、フマル酸やクロトン酸の如きカルボキシル基含有モノマー、無水マレイン酸や無水イタコン酸の如き酸無水物モノマー、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルや(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルや(メタ)アクリル酸ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシオクチルや(メタ)アクリル酸ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシラウリルや(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)-メチルメタクリレートの如きヒドロキシル基含有モノマーがあげられる。

官能基モノマーとしては、特に、エポキシ架橋剤との反応を考えて、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、イソシアネート架橋剤との反応では、ヒドロキシル基含有モノマーが好ましく例えばヒドロキシル基含有モノマーは、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、及び(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートが用いられる。

【0018】

またスチレンスルホン酸やアリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸や(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレートや(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸の如きスルホン酸基含有モノマー、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートの如き燐酸基含有モノマー、(メタ)アクリルアミドやN,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミドや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)アクリルアミドの如き(N-置換)アミド系モノマー、(メタ)アクリル酸アミノエチルや(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチルの如き(メタ)アクリル酸アルキルアミノ系モノマー、(メタ)アクリル酸メトキシエチルや(メタ)アクリル酸エトキシエチルの如き(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー、N-シクロヘキシルマレイミドやN-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミドやN-フェニルマレイミドの如きマレイミド系モノマー、N-メチルイタコンイミドやN-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミドやN-オクチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミドやN-シクロヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミドの如きイタコンイミド系モノマー、N-(メタ)アクリロイルオキシメチレンスクシンイミドやN-(メタ)アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-(メタ)アクリロイル-8-オキシオクタメチレンスクシンイミドの如きスクシンイミド系モノマーなども共重合モノマーの例

10

20

30

40

50

としてあげられる。

【0019】

さらに酢酸ビニルやプロピオン酸ビニル、N-ビニルピロリドンやメチルビニルピロリドン、ビニルピリジンやビニルピペリドン、ビニルピリミジンやビニルピペラジン、ビニルピラジンやビニルピロール、ビニルイミダゾールやビニルオキサゾール、ビニルモルホリンやN-ビニルカルボン酸アミド類、スチレンや -メチルスチレン、N-ビニルカプロラクタムの如きビニル系モノマー、アクリロニトリルやメタクリロニトリルの如きシアノアクリレート系モノマー、(メタ)アクリル酸グリシジルの如きエポキシ基含有アクリル系モノマー、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールや(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシエチレングリコールや(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールの如きグリコール系アクリルエステルモノマー、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルやフッ素(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレートや2-メトキシエチルアクリレートの如きアクリル酸エステル系モノマー、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートや(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートやネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートや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トリ(メタ)アクリレートやジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレートやポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートやジビニルベンゼン、ブチルジアクリレートやヘキシルジアクリレートの如き多官能モノマー、イソブレンやブタジエン、イソブチレンやビニルエーテルなども共重合モノマーの例としてあげられる。

10

20

【0020】

一方、熱膨張性粘着層に配合する熱膨張性微小球としては、例えばイソブタンやプロパン、ペンタンの如く容易にガス化して熱膨張性を示す適宜な物質をコアセルベーション法や界面重合法等の適宜な方式にて殻形成物質、例えば塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体やポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールやポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルやポリ塩化ビニリデン、ポリスルホンの如き熱溶融性物質や熱膨張で破壊する物質などからなる殻の内部に内包させたマイクロカプセルなどがあげられる。

【0021】

熱膨張性微小球の使用により加熱による被着体の汚染度の増大を安定に抑制することができる。マイクロカプセル化していない発泡剤等では、表面を形成する粘着層を凝集破壊するためか汚染度増大の抑制効果に乏しくなる。加熱による接着力低減の操作性、就中その接着力低減の安定した達成性などの点よりは、破裂するまでの体積膨張が5倍以上、就中7倍以上、特に10倍以上の熱膨張性微小球が好ましく用いられる。

30

【0022】

用いる熱膨張性微小球の平均粒径は、適宜に決定でき、一般には100 μ m以下、就中80 μ m以下、特に1~50 μ mのものであるが、これに限定されない。なお熱膨張性微小球として、マイクロスフェア(マツモトマイクロスフィアF-50D、松本油脂製薬社製)等の市販物を使用することができる。

【0023】

熱膨張性微小球の使用量は、熱膨張性粘着層の膨張倍率や接着力の低減性などにより適宜に決定してよい。一般には、上記した結合剤、粘着剤の場合にはそのベースポリマー100重量部あたり、1~150重量部、就中10~130重量部、特に25~100重量部の熱膨張性微小球が用いられる。

40

【0024】

熱膨張性粘着層の形成は、例えば熱膨張性微小球と結合剤等の配合成分を必要に応じ溶媒を用いて混合し、その混合物を塗布方式等の適宜な方式で展開してシート状の層を形成する方式などにより行うことができる。その層の厚さは、接着力の低減性などにより適宜に決定しうる。

【0025】

50

熱膨張性粘着層の厚さについては、厚さの過小による熱膨張性微小球に基づく表面の凹凸化でその上に設ける粘着層も凹凸化して十分な接着力が発現しないことの防止や加熱処理時にその上に設けた粘着層が凝集破壊して被着体の汚染度が增大することの防止や、厚さの過大による加熱変形不良に基づく接着力低減不足の防止などの点より、300 μm以下、就中2 ~ 200 μm、特に5 ~ 150 μmの厚さが好ましい。さらに、熱膨張性粘着層の弾性率は、下記AFMフォースカーブ法で300MPa以下が好ましく、さらに好ましくは100MPa以下、より好ましくは50MPa以下が好ましい。

【0026】

(粘着層)

粘着層2を構成する粘着剤として、上記の熱膨張性粘着層に使用する粘着剤を採用することができ、さらにエネルギー線硬化性粘着剤や熱硬化性粘着剤を使用することもできる。これらの粘着剤としては、粘着性を有する母剤中にエネルギー線硬化性化合物(又はエネルギー線硬化性樹脂)や熱重合性化合物を配合したものをを用いることができる。あるいは、粘着性を有する母剤を炭素-炭素二重結合などのエネルギー線反応性官能基で化学的に修飾したものをを用いることも可能である。

粘着層2の厚さは、10 ~ 150 μmが好ましいが、さらに好ましくは10 ~ 100 μm、さらに好ましくは20 ~ 60 μmである。

【0027】

(弾性率)

熱膨張性粘着層や粘着剤層の弾性率測定には色々な方法があるが、AFMフォースカーブ法を用いることで、層状の粘着層の弾性率を測定することが出来る。AFMフォースカーブ法は、微小な圧子を試料に押し込み、その時の変位や応力から得られた除荷曲線から弾性率を算出することが出来る。

【0028】

粘着層2の弾性率は、熱膨張性粘着層の弾性率より高ければ良いが、あまりに高すぎると粘着層2の熱収縮が反りの原因となることが考えられるため、前記AFMフォースカーブ法で500MPa以下が好ましく、さらに好ましくは300MPa以下、より好ましくは100MPa以下が好ましい。

そして粘着層は熱膨張性粘着層よりも0.3 ~ 500MPa、さらに好ましくは10 ~ 400MPa、さらに50 ~ 350MPa弾性率が高いことが好ましい。

粘着層の弾性率を熱膨張性粘着層の弾性率よりも高くすることによって、ウエハや薄膜フィルム等の被着体表面に熱膨張性粘着層と粘着層を順に重ねるようにして貼り合わせた後、該被着体を加工等行う。その加工後に該被着体を熱膨張性粘着層から剥離する場合には、該熱膨張性粘着層を加熱することにより熱膨張させる。この熱膨張時には該熱膨張性粘着層の体積が増加し、その増加分が該粘着層と該被着体とに向けた押圧力となる。このとき、該粘着層の弾性率が熱膨張性粘着層よりも高いので、該押圧力はコントロールされて、もっぱら該被着体に向けられる。

このため、該被着体は反り等を生じることなく該粘着層から持ち上げられるように移動し、該被着体を該熱膨張性粘着層から剥離することができる。

【0029】

ちなみに前記した放射線硬化型粘着剤は、例えば多官能モノマー等の架橋性官能基を有するモノマーを共重合したポリマーを成分とする粘着剤、又は多官能モノマー等の架橋性低分子量化合物を配合した粘着剤等に、光重合開始剤を配合するなどして放射線照射により架橋硬化できるようにしたものであり、その架橋硬化にて被着体に対する汚染物質の低減をはかると共に、必要に応じ接着力の低下もはかりうるようにしたものである。

【0030】

放射線硬化型粘着剤に配合される光重合開始剤として、例えば4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトンや、2,2-ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノンや2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノンや1-ヒドロキシシクロヘキシル

10

20

30

40

50

フェニルケトン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) - フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 の如きアセトフェノン系開始剤、ベンゾインエチルエーテルやベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテルの如きベンゾインエーテル系開始剤、2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノンの如き - ケトール系化合物、ベンジルジメチルケタールの如きケタール系化合物、2 - ナフタレンスルホニルクロリドの如き芳香族スルホニルクロリド系化合物、1 - フェノン - 1 , 1 - プロパンジオン - 2 - (- エトキシカルボニル) オキシムの如き光活性オキシム系化合物、ベンゾフェノンやベンゾイル安息香酸、3 , 3' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系化合物、チオキサソソンや2 - クロロチオキサソソン、2 - メチルチオキサソソンや2 , 4 - ジメチルチオキサソソン、イソプロピルチオキサソソンや2 , 4 - ジクロロチオキサソソン、2 , 4 - ジエチルチオキサソソンや2 , 4 - ジイソプロピルチオキサソソンの如きチオキサソソン系化合物、その他、カンファークイノンやハロゲン化ケトン、アシルホスフィノキシドやアシルホスフォナートなどを用いた適宜な放射線硬化タイプのものであってよい。

10

【 0 0 3 1 】

なお粘着層の形成に用いる粘着剤は、上記したように例えば可塑剤や充填剤、界面活性剤や老化防止剤、粘着性付与剤などの適宜な添加剤を配合したものであってもよいが、前記の低汚染性が望まれる場合の如く、かかる添加剤の被着体への転写が問題となる用途には、添加剤を配合しない組成の粘着剤とすることもできる。

【 0 0 3 2 】

20

粘着層の形成は、例えば液状の粘着剤を熱膨張性粘着層の上に塗布する方式や、それに準じセパレータ上に形成した粘着層を熱膨張性粘着層の上に移着する方式などの適宜な方式にて行うことができる。粘着層の厚さは、粘着シートの使用目的や加熱による接着力の低減性などに応じて適宜に決定しうる。また、本発明における熱膨張性粘着層や、該熱膨張性粘着層とは異なる粘着層の表面にはこれらの層を保護する目的で剥離シート(セパレータ)等を積層させることができる。

【 0 0 3 3 】

(セパレータ)

前記のセパレータは、例えば、ポリエステル、オレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルムやシートをシリコン系や長鎖アルキル系、フッ素系や硫化モリブデン等の適宜な剥離剤で表面処理したもの、ポリテトラフルオロエチレンやポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニルやポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体やクロロトリフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体の如きフッ素系ポリマーからなる低接着性基材、ポリエチレンやポリプロピレン及びオレフィンの如き無極性ポリマーからなる低接着性基材などとして得ることができる。

30

【 0 0 3 4 】

(弾性層)

弾性層は合成ゴム又は合成樹脂からなり、また前記の粘着層を形成する粘着剤で形成されていてもよく、またかかる成分を主体とする発泡フィルム等の多孔性フィルムで形成されていてもよい。弾性層の形成は、例えば前記形成剤の溶液を基材上に塗布する方式や、前記形成剤からなるフィルム等を基材と接着する方式などの適宜な方式にて行うことができ、弾性層を熱膨張性粘着層の粘着層を設ける側とは反対側に重畳させた形態とすることが上記した作用等の点より好ましい。なお粘着層を放射線等にて処理する場合には、その処理線を透過しうる中間層とされる。

40

前記の合成ゴム又は合成樹脂としては、例えばニトリル系やジエン系やアクリル系などの合成ゴム、ポリオレフィン系やポリエステル系の如き熱可塑性エラストマー、エチレン - 酢酸ビニル共重合体やポリウレタン、ポリブタジエンや軟質ポリ塩化ビニルの如きゴム弾性を有する合成樹脂があげられる。ポリ塩化ビニルの如く本質的には硬質系のポリマーにても可塑剤や柔軟剤等の配合剤との組合せでゴム弾性をもたせたものも本発明において

50

用いることが可能である。

【0035】

弾性層は、該熱膨張性粘着層及び該熱膨張性粘着層とは異なる粘着層を支持するためのいわゆる基材として機能する層ではなく、加熱工程後において被着体に反りを発生させないために、本発明の加熱剥離型粘着シートにさらに高い弾性を付与するための層である。弾性層の厚さは、その弾性率や厚さを考慮して、実質的に基材層とまらない程度の性質を示す範囲である。弾性率によっても異なるものの、その厚さは1 μm ~ 50 μm、好ましくは3 ~ 20 μm、より好ましくは5 ~ 10 μmである。

【0036】

(用途・使用方法)

本発明による加熱剥離型粘着シートは、シート状やテープ状やラベル状等の適宜な形態に成形して被着体の接着などの従来の粘着シートに準じた各種の用途に用いるが、任意の時期における加熱処理で接着力を低減して被着体より容易に剥離できるものであることより、その特長を活かして被着体に所定期間接着した後、その接着状態を解くことが要求される、あるいは望まれる用途に好ましく用いることができる。被着体については、特に限定はなく、例えば金属やセラミック、プラスチックや木材、紙などの任意な素材からなるものであってよく、接着面も板状や曲面状や繊維状などの任意な形状を有してよい。

【0037】

ちなみに前記用途の例としては、2以上からなる物品、例えばポリマーからなる物品と金属、繊維又は紙等からなる物品とのリサイクルを目的とした接着複合物の形成、各種の電気装置又は電子装置やディスプレイ装置等の組立工程における部品の搬送用や仮止め用等のキャリアテープや仮止め材又は固定材、金属板やプラスチック板、ガラス板等の汚染損傷防止を目的とした表面保護材やマスキング材などがあげられる。

【0038】

特に、本発明は粘着層を介し接着力等の粘着特性を使用目的に応じて適宜に設定でき、かつ加熱による接着力の低減処理に伴う汚染物質、特にミクロな汚染物質の増大が少ないことより、半導体ウエハの裏面研磨処理やダイシング処理の如く、加工時等には強い接着力で被着体に接着でき、その接着状態を解いた場合に被着体における汚染の少ないことが望まれる用途に好ましく用いることができる。

【0039】

前記において加熱剥離型粘着シートの接着力を低減するための加熱処理は、例えばホットプレートや熱風乾燥機、近赤外線ランプなどの適宜な加熱手段を介して行うことができる。加熱処理の条件は、被着体の表面状態や熱膨張性微小球の種類等による接着面積の減少性、基材や被着体の耐熱性、熱容量や加熱手段などの条件により適宜に決定することができる。

【0040】

一般には100 ~ 250 の温度による、5 ~ 90秒間(ホットプレート等)又は1 ~ 15分間(熱風乾燥機等)の加熱処理などであるが、これに限定されない。前記条件による加熱処理にて通例、熱膨張性微粒子が膨張又は/及び発泡して熱膨張性粘着層が凹凸変形し、それに追従して粘着層も凹凸変形して接着力が低下ないし消失する。

【実施例】

【0041】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【実施例1】

【0042】

アクリル酸ブチル：アクリル酸(95重量部：5重量部)共重合体100重量部に架橋剤(商品名「テトラッドC」、三菱瓦斯化学(株)製)3重量部を配合した混合液1を調整した。この混合液1をシリコーン処理した50 μm厚のポリエステルフィルム上に乾燥

10

20

30

40

50

後の厚さが30 μm になるように塗布、乾燥して感圧粘着層1を形成した。なおこの粘着剤表面をAFMフォースカーブ（アサイラムテクノロジー製：Si製プローブ（R:10nm、ばね定数：1.6nN/nm）使用、プローブ移動速度4 $\mu\text{m/s}$ 、測定温度23 $^{\circ}\text{C}$ ）で測定した弾性率は3.2MPaであった。

一方、2-エチルヘキシルアクリレート：エチルアクリレート：メチルメタクリレート：2-ヒドロキシエチルアクリレート（30重量部：70重量部：5重量部：2重量部）共重合体系感圧接着剤100重量部に架橋剤（商品名「コロネートL」、日本ポリウレタン（株）製）2重量部と熱膨張性微小球A（マツモトマイクロスフェアF-100D：松本油脂製薬（株）製）30重量部を配合してなるトルエン溶液を調整し混合液2を調整した。

10

これをシリコン処理した50 μm 厚のポリエステルフィルム上に乾燥後の厚みが45 μm になるように塗布、乾燥して熱膨張性粘着層2を形成した。なお、この熱膨張性粘着層2のAFMフォースカーブにより測定した弾性率は、1.8MPaであった。得られた熱膨張性粘着層2を感圧粘着層1に貼付けて加熱剥離型粘着シートAを得た。

【実施例2】

【0043】

ヒドロキシル基含有アクリル系ポリマーにメタクリロイルオキシエチレンイソシアネートをヒドロキシル基の0.9当量付加させた紫外線反応性ポリマー（重量平均分子量50万）100重量部、光反応開始剤3重量部、及び架橋剤（商品名「コロネートL」、日本ポリウレタン（株）製）0.2重量部を配合した混合液3を調製した。この混合液3を、シリコン処理した50 μm 厚のポリエステルフィルム上に乾燥後の厚さが50 μm になるように塗布、乾燥して紫外線硬化型粘着層3を形成した。なお紫外線硬化型粘着層3の硬化前弾性率は、0.7MPaであり、300 mJ/cm^2 の紫外線を照射して硬化した後の弾性率は1.42MPaであった。紫外線硬化型粘着層3を実施例1記載の熱膨張性粘着層2に貼付けて加熱剥離型粘着シートBを得た。

20

【0044】

〔比較例1〕

混合液1を75 μm 厚のポリエステルフィルム上に乾燥後の厚さが50 μm になるように塗布、乾燥し、ポリエステルフィルムの反対側に混合液2を乾燥後の厚さが45 μm になるように塗布、乾燥して加熱剥離型粘着シートCを得た。

30

【0045】

〔比較例2〕

感圧粘着層に、アクリル酸2-エチルヘキシル-アクリル酸（97重量部-3重量部）共重合体100重量部に架橋剤（商品名「コロネートL」、日本ポリウレタン（株）製）2重量部を配合した混合液を用いる以外は、実施例1と同様の手順で粘着シートDを得た。なお、粘着層の弾性率は、0.8MPaであった。

【0046】

〔評価実験〕

反り量

実施例、比較例で作製した粘着シートの熱膨張性粘着層に50 μm 厚のポリイミドフィルム（230mm四方）を貼付けた後、粘着層側を650 μm 厚のガラス板（230mm四方）に貼り付けた。その後、熱風乾燥機を用いて、100 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱した後、室温まで放冷した際の反り量を測定した。

40

加熱剥離性

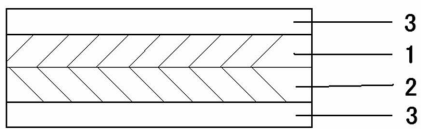
実施例、比較例で作製した粘着シートの熱膨張性粘着層をSUS304BA板に貼付けた後、粘着層側を650 μm のガラス板に貼付け、80 $^{\circ}\text{C}$ の熱風乾燥機中で12時間加熱した後、室温まで放冷した。貼り合せサンプルを180 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したホットプレート上で加熱し、SUS板からの剥離性を評価した。

評価結果

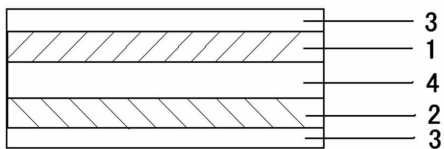
【表 1】

	反り量 (mm)	加熱剥離性
実施例 1	0mm	○
実施例 2	0mm	○
比較例 1	3mm	○
比較例 2	0mm	×

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 村田 秋桐
大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 下川 大輔
大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内

審査官 松原 宜史

- (56)参考文献 特開2008-120903(JP,A)
特開2008-274163(JP,A)
特開2005-302982(JP,A)
特開2010-265375(JP,A)
特開2008-115272(JP,A)
特開2007-246848(JP,A)
特開平05-279640(JP,A)
国際公開第2005/087888(WO,A1)
特開2003-306653(JP,A)
特開2004-300231(JP,A)
特開2000-248240(JP,A)
特開2004-182799(JP,A)
特許第4588021(JP,B2)
国際公開第2011/048701(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10