

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-24869

(P2021-24869A)

(43) 公開日 令和3年2月22日(2021.2.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 7/21 (2018.01)	C09J 7/21	4J004
C09J 7/38 (2018.01)	C09J 7/38	4J040
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2019-140485 (P2019-140485)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	令和1年7月31日 (2019.7.31)		三菱製紙株式会社
			東京都墨田区両国二丁目10番14号
		(72) 発明者	吉城 武宣
			東京都墨田区両国二丁目10番14号三菱製紙株式会社内
		Fターム(参考)	4J004 AA04 AA06 AA07 AA08 AA09 AA10 AA11 AA14 AA16 AB01 CA06 CA07 CB01 CC02 CC03 DB02 FA05
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着シート

(57) 【要約】

【課題】半田リフロー工程に耐えられる耐熱性を有し、再剥離性に優れ、透明性のある粘着シートを安価に提供する。

【解決手段】粘着層と支持層を少なくとも有し、該支持層は不織布とバインダーからなり、該不織布は少なくともガラス繊維を含有し、該バインダーは有機成分と無機成分からなり、かつバインダー中の無機成分の比率が10～50体積%の範囲にあることを特徴とする粘着シート。該バインダーが酸化防止剤を含有することが望ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

粘着層と支持層を少なくとも有し、該支持層は不織布とバインダーからなり、該不織布は少なくともガラス繊維を含有し、該バインダーは有機成分と無機成分からなり、かつバインダー中の無機成分の比率が 10 ~ 50 体積%の範囲にあることを特徴とする粘着シート。

【請求項 2】

該バインダーが酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の粘着シート。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0001】

本発明は、粘着シートに関し、特にプリント配線基板等の電子工業材料の製造に用いられる再剥離性を有する工程フィルムとして使用できる粘着シートに関する。

【背景技術】**【0002】**

プリント配線基板は、それに搭載される電気・電子部品間を接続するために必要な導体の回路パターンが、絶縁基板の表面又は表面とその内部にプリントなどによって形成された配線板である。このようなプリント配線基板は、形状面から見ると硬質プリント配線基板とフレキシブルプリント配線基板に大別することができ、また構造的には単層、2層以上の多層に分けられる。これらのプリント配線基板の中で、フレキシブルプリント配線基板は、柔軟性に富む絶縁性の基材シートに導体の回路パターンを形成したものであって、電子機器内部の狭くて複雑構造をもつスペース内での立体的な高密度実装には不可欠な基板である。このようなフレキシブルプリント配線基板は、近年の電子機器類の小型軽量化、高密度化、高精度化などの要請に応え得る最も有力な電子機器用部材の一つであり、その需要は急速に伸びてきている。

20

【0003】

前記フレキシブルプリント配線基板においては、可撓性が要求されることから、絶縁性の基材シートとしてプラスチックシート、特に、例えばポリイミドシート、ポリフェニレンスルフィドシートなどの耐熱性や絶縁性に優れるプラスチックシートが用いられ、この基材シートの表面又は表面とその内部に、銅などの金属材料により回路パターンが形成される。回路パターンの形成方法としては、例えば銅張り積層板の銅箔の必要な部分のみを残して、他をエッチング処理により溶解除去するサブストラクティブ法の外、アディティブ法などが知られている。このアディティブ法は、基板の必要部分のみにメッキ処理を施して回路パターンを形成させる方法であって、セミアディティブ法とフルアディティブ法がある。このようなフレキシブルプリント配線基板に要求される性能としては、例えば寸法精度、低反り・ねじれ率、耐熱性、引き剥がし強さ、曲げ強さ、高体積抵抗率、耐薬品性、加熱曲げ強さなどの外、プリント配線基板の加工適性も重要である。

30

【0004】

このようなフレキシブルプリント配線基板においては、上述した回路形成や電気・電子部品を実装する過程において、該配線基板への溶剤汚染、異物混入、瑕の発生などを抑制するために、一般にそれらの処理を行う前に、用いられる基材シートに予め再剥離性を有する工程フィルム（以下、「再剥離工程フィルム」という。）が貼付される。この再剥離工程フィルムは、基材フィルム的一方の面に再剥離が可能な粘着層が設けられたものであって、フレキシブルプリント配線基板用の基材シートに貼付された後、抜き加工、溶剤への浸漬、熱プレスなどの種々の工程を経たのち、作製されたフレキシブルプリント配線基板から剥離される。従って、前記工程中で浮きや剥がれなどが発生しない上に、剥がした後で被着体（基材シート）に糊残りがなく、かつ被着体にカールの発生をもたらすことがないような再剥離性を有することが肝要である。

40

【0005】

さらに近年、フレキシブルプリント配線基板への部品実装工程において、部品と基板と

50

を位置合わせした状態で、半田リフロー炉へ投入することにより、一括して接続実装する方法が多く採用されている。この場合、半田付け等の高温領域での操作が含まれるので、再剥離工程フィルムの基材および粘着層には、耐熱性が要求される。現在、200 程度以上の半田リフロー炉を用いる場合には、再剥離工程フィルムの基材として、高耐熱性を有するポリイミドフィルムを用いることが主流となっている（例えば特許文献1）。あるいはポリエーテルエーテルケトンフィルムを基材として用いる方法も提案されている（例えば特許文献2）。

【0006】

硬化性樹脂をガラス繊維に含浸させ、硬化させた有機無機複合シートは、所謂「ガラエポ基板」という名前で知られ、各種硬質プリント配線基板の基材として広く用いられている。またこのような有機無機複合シートを粘着シートの基材として用いられることも提案されている（例えば特許文献3）。

10

【0007】

ガラス繊維を含有する布帛を基材とした粘着シートは、耐熱性や耐久性が要求される場合の基材として用いられることが知られている（例えば特許文献4や5）。またポリエステル不織布に樹脂を含浸した基材に粘着層を設け、粘着シートとして用いられることも提案されている（例えば特許文献6）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

20

【特許文献1】特開2010-116532号公報

【特許文献2】特開2013-159616号公報

【特許文献3】特開2014-234500号公報

【特許文献4】特開2014-9318号公報

【特許文献5】特開2003-261835号公報

【特許文献6】特開2010-76261号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1あるいは特許文献2にあるようなポリイミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルムを始めとする各種スーパーエンブラのフィルム状基材は耐熱性が高く、半田リフロー工程に対しても十分な耐熱性を有しているが、価格が高く、特に短期間の使用後に廃棄することを前提とする再剥離工程フィルムに用いた場合、工程費が高くなるという問題がある。また特許文献1では金属材料を基材とすることも提案されているが、金属材料では透明性はなく、再剥離工程フィルムを貼合した状態で、実装部品などの状態を確認することができない。

30

【0010】

硬化性樹脂、特にエポキシ樹脂をガラス繊維布帛に含浸させる方法も古くから知られているが、エポキシ樹脂は反応性が悪く、樹脂含浸は一旦プリプレグを作った後、高温下で加圧する必要があり、生産性が悪くなるという欠点を有している。

40

【0011】

不織布は繊維をそのままシート状にできるので、織物や編物のように繊維を紡糸する必要がない。このため、織物や編物に比べて低いコストできるが、一方で、織物や編物よりも耐久性が低いという欠点を有している。特許文献4や5ではガラス繊維からなる布帛を用いており、特に特許文献4では金属箔と接着剤により貼り合わせたものを基材として用いており、不織布特有の問題に対して何ら考慮されていない。またこれらの文献では、一般的な粘着シートの使用用途を想定しており、半田リフロー工程に耐えうる再剥離工程フィルムとするための課題は何ら考慮されていない。

【0012】

特許文献6はポリエステル不織布を用いて、粘着シートとして用いるための方法を提案

50

している。しかしながら、ポリエステル耐熱性は200未満であり、半田リフロー工程のような高温環境での使用は想定しておらず、半田リフロー工程に耐える再剥離工程フィルムに関する課題についての解決にはならない。

【0013】

従って本発明の目的は半田リフロー工程に耐えられる耐熱性を有し、再剥離性に優れ、透明性のある粘着シートを安価に提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の構成の粘着シートによって解決できることを見出した。

【0015】

1. 粘着層と支持層を少なくとも有し、該支持層は不織布とバインダーからなり、該不織布は少なくともガラス繊維を含有し、該バインダーは有機成分と無機成分からなり、かつバインダー中の無機成分の比率が10～50体積%の範囲にあることを特徴とする粘着シート。

2. 該バインダーが酸化防止剤を含有することを特徴とする1に記載の粘着シート。

【発明の効果】

【0016】

本発明によって、半田リフローに耐えられる耐熱性を有し、再剥離性に優れ、透明性のある粘着シートを安価に提供することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の粘着シートは、粘着層と支持層を少なくとも有する。

【0018】

<粘着層>

本発明の粘着シートが有する粘着層は、アクリル粘着剤、ウレタン粘着剤、シリコーン粘着剤等公知の粘着剤を含有することができる。この中で、シロキサンの発生しない、アクリル粘着剤、ウレタン粘着剤が好ましく、特に半田リフロー工程に耐えられる耐熱性を備えるためには、乾燥物の5%重量減少温度が200以上であることが好ましく、250以上のものがさらに好ましく、この点で耐熱性が高いアクリル粘着剤が好ましい。なお、乾燥物の5%重量減少温度は熱重量示差熱分析装置(TG-DTA)で測定することができる。

【0019】

本発明の粘着シートが有する粘着層に好ましく用いられるアクリル粘着剤としては、アクリルモノマーを含む複数のモノマー成分を重合したアクリル共重合体を用いることができる。アクリルモノマーを含めて使用できるモノマー成分としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等のカルボキシル基含有モノマーまたはその無水物(例えば無水マレイン酸等)、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル等の炭素数が1～20の直鎖または分岐鎖状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アル

10

20

30

40

50

キルエステル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシトリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-エトキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸4-エトキシブチル等の(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-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等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、アリルアルコール等のヒドロキシ基(水酸基)含有モノマー、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸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等のアミノ基含有モノマー、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジル等のグリシジル基含有モノマー、アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のシアノ基含有モノマー、N-ビニル-2-ピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリンの他、N-ビニルピリジン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール等の複素環含有ビニル系モノマー、ビニルスルホン酸ナトリウム等の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フォスフェート等のリン酸基含有モノマー、シクロヘキシルマレイミド、イソプロピルマレイミド等のイミド基含有モノマー、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマー等が挙げられる。

【0020】

本発明で用いるアクリル粘着剤には熱可塑性樹脂を含有することもできる。熱可塑性樹脂としてはポリアミド、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、フッ素樹脂、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリイソブチレン、石油樹脂、ロジン、ニトロセルロース、ショ糖エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル系共重合体、エチレン/酢酸ビニル系共重合体、 α -オレフィン/無水マレイン酸系共重合体、スチレン/無水マレイン酸系共重合体等が挙げられる。熱可塑性樹脂はアクリル共重合体に対し、10~80質量%の範囲で用いられることが好ましい。

【0021】

本発明で用いるアクリル粘着剤には粘着付与剤を含有することができる。粘着付与剤としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンの未変性ロジンをアルコールなどでエステル化したロジンエステルや、未変性ロジンを変性した不均化ロジン、重合ロジン、水添ロジンなどの変性ロジン、これら変性ロジンを更にアルコールなどでエステル化した不均化ロジンエステル、重合ロジンエステル、水添ロジンエステルなどの変性ロジンエステル、未変性ロジンにフェノールを付加したロジンフェノール、テルペンフェノール樹脂、ジペンテン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、酸変性テルペン樹脂、スチレン化テルペン樹脂などのテルペン系樹脂、石油樹脂等が挙げられる。粘着付与剤は単独でも複数を組み合わせて用いてもよく、中でもロジン系粘着付与剤とテルペン系粘着付与剤を組み合わせることも好ましい。粘着付与剤の量はアクリル共重合体に対して5~100質量%の範囲で用いられることが好ましい。

【0022】

上記で述べたアクリル粘着剤の市販品としては、例えばトーヨーケム(株)製オリバイン(登録商標)BPS6430OP、オリバインBPS5978、オリバインBPS5227-1などが挙げられる。

【0023】

本発明においてアクリル粘着剤の凝集力をより一層向上させ、安定した熱伝導率を得る上で、熱伝導性層にはアクリル粘着剤とともに架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤としては、イソシアネート架橋剤、エポキシ架橋剤、金属キレート架橋剤、アジリジン架

橋剤等を使用することができる。中でも、イソシアネート架橋剤またはアジリジン架橋剤を使用することが好ましい。

【0024】

本発明において、粘着層は酸化防止剤を含有することが好ましい。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤およびアミン系酸化防止剤等のラジカル連鎖禁止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が挙げられる。これらの中でもフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が好ましい。

【0025】

フェノール系酸化防止剤は、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、およびステアリン-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール系酸化防止剤、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、および3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等のビスフェノール系酸化防止剤、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3,3'-ビス-(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、および1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-*s*-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール系酸化防止剤等が挙げられる。

10

20

【0026】

アミン系酸化防止剤としては例えば*N*-フェニル-1-ナフチルアミン、4,4'-ビス(1,1-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、*p,p'*-ジオクチルジフェニルアミン、フェニル-1-ナフチルアミン、6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン、フェノチアジン等の芳香族アミン系酸化防止などが挙げられる。

30

【0027】

硫黄系酸化防止剤は、例えば、ジラウリル3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3,3'-チオジプロピオネート、およびジステアリル3,3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。

【0028】

リン系酸化防止剤は、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、およびフェニルジイソデシルホスファイト等が挙げられる。

【0029】

酸化防止剤は、単独または2種以上を使用できる。酸化防止剤の使用量はアクリル共重合体、熱可塑性樹脂、粘着付与剤の合計量の0.1~10質量%の範囲で用いられることが好ましい。

40

【0030】

本発明の粘着シートが有する粘着層は、更に、可塑剤、マツト剤、界面活性剤、金属石鹸、難燃剤など公知の物質を使用することができる。

【0031】

本発明の粘着シートが有する粘着層の厚みは5~100μmが好ましく、10~50μmであることが更に好ましい。

【0032】

<支持層>

本発明の粘着シートが有する支持層は少なくともガラス繊維を含有する不織布とバイン

50

ダーからなる。また、該バインダーは有機成分と無機成分からなり、かつバインダー中の無機成分の比率が10～50体積%の範囲にある。

【0033】

支持層が有する不織布は公知の方法で製造された不織布を用いることができる。不織布が有するガラス繊維としてはEガラス、Cガラス、Sガラス、Dガラス、ECRガラス、ARガラス等の公知のガラス繊維を用いることができる。繊維径は特に限定するものではないが、コストの観点から4～18 μm 、中でも6～13 μm の繊維径を有するものが好ましい。また必要に応じて有機繊維を添加してもよい。例えばパラ系アラミド繊維、メタ系アラミド繊維、液晶性ポリエステル繊維、テフロン(登録商標)繊維、ポリイミド繊維、ポリパラフェニレンサルファイド繊維などが使用可能である。不織布に用いる繊維はガラス繊維100質量%が最も好ましいが、少なくとも50質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。

10

【0034】

不織布は繊維同士を接着するために、接着剤を用いることもできる。接着剤としては、公知の樹脂を主成分とする接着剤を使用することができ、例えば、1液型接着剤、2液型接着剤、熱硬化型接着剤、ホットメルト型接着剤、紫外線硬化型接着剤、電子線硬化型接着剤などが挙げられる。具体的には、ウレタン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合系、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂およびエポキシ系樹脂から選ばれる1種又は2種以上の混合物が例示される。

【0035】

支持層が有する不織布の厚みは10～200 μm であることが好ましく、20～150 μm であることが更に好ましい。また坪量は2～500 g/m^2 、好ましくは5～200 g/m^2 である。

20

【0036】

支持層が有するバインダーは無機成分と有機成分からなる。無機成分としては、シリカ、ジルコニア、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ゼオライト、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等公知の無機成分からなる無機粒子を用いることができる。粒径(メジアン径)としては、透明性を保つため、200 μm 以下が好ましく、より好ましくは100 μm 以下のものを用いる。また無機粒子表面はシランカップリング剤等で表面処理していることが好ましい。このような無機粒子の市販品としては日産化学(株)製のオルガノシリカゾル、例えばMEK-AC-2140Z、MEK-AC-4130Y、MEK-AC-5140Zなどが好ましい例として挙げられる。

30

【0037】

さらに支持層が有するバインダーの無機成分として、粒径が200 μm を超える所謂マット剤を併用することもできる。ただしマット剤の使用量は、透明性を維持するためには無機成分の10体積%以下であることが好ましく、5体積%以下であることがより好ましい。

【0038】

支持層が有するバインダーの有機成分としては、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等公知の樹脂を用いることができるが、粘着層で用いるアクリル粘着剤を用いると粘着層と支持層の密着性、熱膨張率などが良くなることから好ましい。

40

【0039】

本発明の粘着シートの支持層が有するバインダーには酸化防止剤を含有させることが好ましい。酸化防止剤としては粘着層に用いられるものと同様のものを用いることができ、それらの中でもフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が好ましい。また酸化防止剤は使用する酸化防止剤の種類にもよるが、バインダーの有機成分の0.1～10質量%含有することが好ましく、0.5～7.5質量%含有することがより好ましい。さらにバインダーには可塑剤、界面活性剤、金属石鹸、難燃剤、消泡剤、帯電防止剤など公知の物

50

質を含有させることができる。

【0040】

前述の通り支持層が有するバインダーの無機成分はバインダー全体に対し、10～50体積%含有され、好ましくは20～40体積%含有される。支持層の厚みは好ましくは20～250 μm 、より好ましくは40～150 μm である。

【0041】

<粘着シート>

本発明の粘着シートは好ましくは上記した成分を含有し有機溶剤で希釈された粘着層塗液を離型フィルム上に積層して塗布し、乾燥し、続いて不織布を貼合し、さらに不織布の
 10
 もう一方の面に上記した成分を含有し有機溶剤で希釈されたバインダー塗液を塗布し、乾燥
 すること、簡易に製造することができる。離型フィルムとしては、ポリエチレンテレ
 フタレート(PET)フィルムやポリプロピレン(PP)フィルム、ポリエチレン(PE)
 フィルムなど、あるいはその表面にシリコン離型剤など公知の離型剤を塗布した離型
 フィルムが例示される。

【0042】

本発明の粘着シートは粘着層、支持層の他に、例えば帯電防止層、ハードコート層、離
 10
 型層など公知の層を設けることもできる。

【実施例】

【0043】

以下に本発明を実施例により更に詳細に示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は
 20
 以下の実施例に限定されるものではない。また、各構成成分の含有体積を算出するにあたり、
 各構成成分の密度は以下の値を用いた。シリカ：2.2 g/cm^3 、アクリル粘着剤
 (アジリジン架橋剤と合わせて)：1.19 g/cm^3 、ノクラック(登録商標)CD：
 1.1 g/cm^3 。

【0044】

「粘着剤の5%重量減少温度測定」

下記物性測定塗液を作製し、離型フィルム(アイム(株)製RF-CS001。厚み7
 5 μm)上に乾燥膜厚30 μm となるよう塗布した。得られた粘着フィルムをアルミパン
 に貼り付け、離型フィルムを剥がした後、(株)島津製作所製DTG-60熱重量示差熱
 30
 分析装置で130(残留溶媒分がすべて蒸発した乾燥物と考えられる)の状態に対する
 5%重量減少温度を測定したところ、256であった。よって、下記物性測定塗液に含
 まれるアクリル粘着剤を用いた粘着シートは、半田リフロー工程に耐えられる耐熱性を有
 する。

【0045】

<物性測定塗液>

オリバインBPS5978(トーヨーケム(株)製アクリル粘着剤。固形分35質量%)
 100g
 オリバインBXX5134(トーヨーケム(株)製アジリジン架橋剤。固形分5質量%)
 9g

酢酸エチルを加えて全量を350gとした。

40

【0046】

「粘着シート1の作製」

下記粘着塗液1を作製し、離型フィルム(アイム(株)製RF-CS001)上に乾燥
 膜厚30 μm となるよう塗布した。続けて繊維分が100質量%ガラス繊維からなる不織
 布(坪量30 g/m^2 、厚み150 μm)を貼合し、粘着層塗布済ガラス繊維不織布1を
 作製した。

【0047】

<粘着塗液1>

オリバインBPS5978 100g
 オリバインBXX5134 9.0g

50

ノクラックCD (大内新興化学工業(株)製アミン系酸化防止剤。固形分100質量%)
1.75g

酢酸エチルを加えて全量を350gとした。

【0048】

粘着層塗布済ガラス繊維不織布1の不織布面側に下記処方のバインダー塗液1を塗布、乾燥し、粘着シート1を作製した。なお、バインダー塗液1を塗布、乾燥したことによる重量増は197.5g/m²であった。また粘着シート1の厚みは剥離フィルムを入れて265μmであった。またバインダー塗液の無機成分の比率(溶剤を除く有機成分と無機成分の和に対する)は32.6体積%であった。

【0049】

<バインダー塗液1>

オリバインBPS5978	100g
オリバインBXX5134	9.0g
ノクラックCD	1.75g
オルガノシリカゾルMEK-AC-5140Z (日産化学(株)製シリカゾル。粒径(メジアン径)80μm。固形分40質量%)	83.3g

酢酸エチルを加えて全量を350gとした。

【0050】

「粘着シート2の作製」

粘着層塗布済ガラス繊維不織布1の不織布面側に下記処方のバインダー塗液2を塗布、乾燥し、粘着シート2を作製した。なお、バインダー塗液2を塗布、乾燥したことによる重量増は161.9g/m²であった。また粘着シート2の厚みは剥離フィルムを入れて265μmであった。またバインダー塗液の無機成分の比率(溶剤を除く有機成分と無機成分の和に対する)は5.5体積%であった。

【0051】

<バインダー塗液2>

オリバインBPS5978	100g
オリバインBXX5134	9.0g
ノクラックCD	1.75g
オルガノシリカゾルMEK-AC-5140Z	10g

酢酸エチルを加えて全量を350gとした。

【0052】

「粘着シート3の作製」

粘着層塗布済ガラス繊維不織布1の不織布面側に下記処方のバインダー塗液3を塗布、乾燥し、粘着シート3を作製した。なお、バインダー塗液3を塗布、乾燥したことによる重量増は174.1g/m²であった。また粘着シート3の厚みは剥離フィルムを入れて265μmであった。またバインダー塗液の無機成分の比率(溶剤を除く有機成分と無機成分の和に対する)は14.8体積%であった。

【0053】

<バインダー塗液3>

オリバインBPS5978	100g
オリバインBXX5134	9.0g
ノクラックCD	1.75g
オルガノシリカゾルMEK-AC-5140Z	30g

酢酸エチルを加えて全量を350gとした。

【0054】

「粘着シート4の作製」

粘着層塗布済ガラス繊維不織布1の不織布面側に下記処方のバインダー塗液4を塗布、乾燥し、粘着シート4を作製した。なお、バインダー塗液4を塗布、乾燥したことによる重量増は188.6g/m²であった。また粘着シート4の厚みは剥離フィルムを入れて

10

20

30

40

50

265 μm であった。またバインダー塗液の無機成分の比率（溶剤を除く有機成分と無機成分の和に対する）は25.8体積%であった。

【0055】

<バインダー塗液4>

オリバインBPS5978	100g
オリバインBXX5134	9.0g
ノクラックCD	1.75g
オルガノシリカゾルMEK-AC-5140Z	60g

酢酸エチルを加えて全量を350gとした。

【0056】

「粘着シート5の作製」

粘着層塗布済ガラス繊維不織布1の不織布面側に下記処方のバインダー塗液5を塗布、乾燥し、粘着シート5を作製した。なお、バインダー塗液5を塗布、乾燥したことによる重量増は200.0g/m²であった。また粘着シート5の厚みは剥離フィルムを入れて265 μm であった。またバインダー塗液の無機成分の比率（溶剤を除く有機成分と無機成分の和に対する）は34.3体積%であった。

【0057】

<バインダー塗液5>

オリバインBPS5978	100g
オリバインBXX5134	9.0g
ノクラックCD	1.75g
オルガノシリカゾルMEK-AC-5140Z	90g

酢酸エチルを加えて全量を350gとした。

【0058】

「粘着シート6の作製」

粘着層塗布済ガラス繊維不織布1の不織布面側に下記処方のバインダー塗液6を塗布、乾燥し、粘着シート6を作製した。なお、バインダー塗液6を塗布、乾燥したことによる重量増は213.5g/m²であった。また粘着シート6の厚みは剥離フィルムを入れて265 μm であった。またバインダー塗液の無機成分の比率（溶剤を除く有機成分と無機成分の和に対する）は44.8体積%であった。

【0059】

<バインダー塗液6>

オリバインBPS5978	100g
オリバインBXX5134	9.0g
ノクラックCD	1.75g
オルガノシリカゾルMEK-AC-5140Z	140g

酢酸エチルを加えて全量を350gとした。

【0060】

「粘着シート7の作製」

粘着層塗布済ガラス繊維不織布1の不織布面側に下記処方のバインダー塗液7を塗布、乾燥し、粘着シート7を作製した。なお、バインダー塗液7を塗布、乾燥したことによる重量増は227.5g/m²であった。また粘着シート7の厚みは剥離フィルムを入れて265 μm であった。またバインダー塗液の無機成分の比率（溶剤を除く有機成分と無機成分の和に対する）は55.5体積%であった。

【0061】

<バインダー塗液7>

オリバインBPS5978	100g
オリバインBXX5134	9.0g
ノクラックCD	1.75g
オルガノシリカゾルMEK-AC-5140Z	215g

10

20

30

40

50

酢酸エチルを加えて全量を 365 g とした。

【0062】

「粘着シート 8 の作製」

粘着層塗布済ガラス繊維不織布 1 の不織布面側に下記処方のバインダー塗液 8 を塗布、乾燥し、粘着シート 8 を作製した。なお、バインダー塗液 8 を塗布、乾燥したことによる重量増は 198.9 g/m^2 であった。また粘着シート 8 の厚みは剥離フィルムを入れて $265 \mu\text{m}$ であった。またバインダー塗液の無機成分の比率（溶剤を除く有機成分と無機成分の和に対する）は 33.7 体積% であった。

【0063】

<バインダー塗液 8 >

オリバイン B P S 5 9 7 8 100 g

オリバイン B X X 5 1 3 4 9.0 g

オルガノシリカゾル M E K - A C - 5 1 4 0 Z 83.3 g

酢酸エチルを加えて全量を 350 g とした。

【0064】

得られた粘着シート 1 ~ 8 の作製直後の未加温粘着力と、260 20 分加温後の粘着力と、糊残りと、透明性を下記方法に従って測定した。結果を表 1 に示す。

【0065】

<未加温粘着力評価>

粘着シートの離型フィルム (R F - C S 0 0 1) を剥離し、0.1 mm 厚みのアルミニウム板に貼合し、粘着力測定サンプルとした。得られた貼合物を幅 25 mm に裁断した。得られた試験片の密着強度を剥離機（（株）イマダ製 T 字剥離法アタッチメントとフォースゲージ D S T の組み合わせ）で測定した。

【0066】

<260 20 分後粘着力評価>

粘着シートの離型フィルム (R F - C S 0 0 1) を剥離し、0.1 mm 厚みのアルミニウム板に貼合し、260 下で 20 分間置いた後幅 25 mm に裁断した。得られた試験片の密着強度を剥離機（（株）イマダ製 T 字剥離法アタッチメントとフォースゲージ D S T の組み合わせ）で測定した。なお、加温後の粘着力が未加温の粘着力に近いほど再剥離性に優れている。

【0067】

<糊残り>

260 20 分後粘着力を評価し終わったサンプルのアルミ面を観察し、粘着層成分が付いているものを x、付いていないものを とした。

【0068】

<透明性>

粘着シートを新聞紙の上に置き、粘着シートの上から文字が読めるものを、読めないものを x とした。

【0069】

10

20

30

【表 1】

粘着シート	未加温粘着力	260°C20分後粘着力	糊残り	透明性	備考
	N/25mm	N/25mm			
1	0.3	0.4	○	○	本発明
2	0.3	1.2	×	○	比較
3	0.3	0.8	○	○	本発明
4	0.3	0.4	○	○	本発明
5	0.3	0.4	○	○	本発明
6	0.3	0.8	○	○	本発明
7	0.3	×	○	×	比較
8	0.3	1.2	○	○	本発明

粘着力評価の×は、支持体が切れてしまい測定できなかったことを示す。

【0070】

バインダー塗液におけるノクラックCDの代わりにノクラック300（大内新興化学工業（株）製フェノール系酸化防止剤。密度 1.12 g/cm^3 ）を固形分が同じになるように用いた以外は粘着シート1～7と同様にして粘着シートを作製し、同様に評価したところ、粘着シート1～7と同様の結果を得た。

【0071】

バインダー塗液1の代わりに下記バインダー塗液9を用いた以外は粘着シート1と同様にして粘着シートを作製し、同様に評価したところ、粘着シート1と同様の結果を得た。ただし、透明性については、文字が読めるのでであったが、支持層が茶色に着色しているため、粘着シート1に比べ、読みづらかった。また、ポリアミドイミドの密度は 1.42 g/cm^3 であるため、バインダー塗液の無機成分の比率（溶剤を除く有機成分と無機成分の和に対する）は32.6体積%であった。

【0072】

<バインダー塗液9>

HPC-6000-26（日立化成（株）製ポリアミドイミド。固形分25.7質量%）

164.6g

ノクラックCD

1.75g

オルガノシリカゾルMEK-AC-5140Z

83.3g

酢酸エチルを加えて全量を350gとした。

【0073】

以上の結果から本発明の効果が明らかにわかる。また、本発明の粘着シートの支持層にはポリアミドフィルムやポリエーテルエーテルケトンフィルム等のスーパーエンブラのフィルム状基材を用いないため、安価に提供することができる。

10

20

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 BA012 BA192 BA202 DA052 DA072 DA142 DB032 DC022 DD072 DE021
DF001 DF041 DF051 EC002 EE002 EF001 EF002 EF282 EG002 EK001
EL022 GA05 GA07 GA08 GA14 GA17 GA20 GA22 GA25 HB36
HC01 HC21 HD01 HD21 HD43 JA09 JB09 KA16 KA26 KA29
KA31 KA36 KA38