

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4900928号
(P4900928)

(45) 発行日 平成24年3月21日 (2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日 (2012.1.13)

(51) Int. Cl. F I
B 3 2 B 27/00 (2006.01) B 3 2 B 27/00 1 0 1
 C 0 9 J 7/02 (2006.01) C 0 9 J 7/02 A
 C 0 9 J 183/04 (2006.01) C 0 9 J 183/04

請求項の数 1 (全 8 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2006-238505 (P2006-238505) | (73) 特許権者 | 000237237 フジコピアン株式会社 |
| (22) 出願日 | 平成18年9月4日 (2006.9.4) | | 大阪府大阪市西淀川区歌島4丁目8番43号 |
| (65) 公開番号 | 特開2008-55858 (P2008-55858A) | (72) 発明者 | 金城 宜秀 大阪府大阪市西淀川区御幣島5丁目4番14号 フジコピアン株式会社 |
| (43) 公開日 | 平成20年3月13日 (2008.3.13) | | 審査官 山本 昌広 |
| 審査請求日 | 平成21年7月23日 (2009.7.23) | (56) 参考文献 | 特開平11-320762 (JP, A) 国際公開第2007/111200 (WO, A1) |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護フィルムの未硬化シリコーンの除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材上にシリコーン層を設けた保護フィルムにおけるシリコーン層中の未硬化シリコーンの除去方法であって、シリコーン層面に密着するセパレータを少なくとも1回以上貼りかえることにより未硬化シリコーンを除去することを特徴とする未硬化シリコーンの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

遊離シリコーンの付着を嫌うハードディスクドライブ(HDD)、半導体、電子部品・機器の製造・組み立て工程に好適に用いられる保護フィルムにおいて、保護フィルム中の未硬化シリコーンを除去する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

HDD、半導体、電子部品・機器の製造・組み立て工程に好適に保護フィルムが用いられている。保護フィルムは、基材上に電子部品等の被着体に密着する保護層を設けたものである。保護層の材質には、種々のものが用いられている。例えば、シリコーン、アクリルゴム、ウレタンエラストマー、オレフィン系エラストマー等が挙げられる。(特許文献1)なかでも、保護フィルムに耐熱性等を求められると保護層にシリコーンが用いられた。シリコーン層は、シリコーン分子に硬化剤を配合して熱または、紫外線等で硬化反応させ

てゴム状にして保護層を形成させるものである。

この保護フィルムを被着体に密着させてしばらく置かれると、保護層中の未硬化シリコンが被着体に移行して被着体を加工する場合や被着体の性能を劣化させる問題を起こしていた。

【特許文献1】特開2000-56694号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、基材上にシリコン層を設けた保護フィルムにおけるシリコン層中の未硬化シリコンを除去する方法を提供するものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、保護フィルムの保護層であるシリコン層面に密着するセパレータを少なくとも1回以上貼りかえることにより未硬化シリコンを除去する未硬化シリコンの除去方法である。

【発明の効果】

【0005】

本発明の未硬化シリコンの除去方法をとれば、保護層中の未硬化シリコンは除去されるので、保護フィルムで密着された電子部品等の被着体は、未硬化シリコンの付着はなく、保護フィルムを剥がした後の電子部品は、遊離シリコンによる問題を起こさないで製造工程で使用可能となる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明は、保護フィルムのシリコン層中の未硬化シリコンを除去する方法であるが、はじめにシリコン層からなる保護フィルムについて説明する。

(1) 基材

各種プラスチックからなるフィルムであれば、特に限定されない。例えばポリオレフィン、ポリエステル等からなるフィルムが例示されるが、これらに限定されるものではない。取り扱い易さ、耐熱性、強度の面より好ましくはポリエステルフィルムを用いるとよい。基材の厚みは、用途に応じて適宜選択すればよいが、通常12~200 μ mの範囲のものを用いる。

30

【0007】

基材は、シリコン層が積層される側の表面を活性線で処理したり、また上記表面に接着性を向上させる化合物からなる易接着層を積層したりしたものが好ましくもちいることができる。上記の活性線による処理方法としては、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、火炎処理等が例示される。また、積層により接着性を向上させる易接着層用の化合物としては、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリアクリル系のポリマーまたはこれらの混合物が挙げられる。

【0008】

(2) シリコン層

40

シリコン層に用いるシリコンとしては、たとえば、付加重合型のシリコン重合体を使用することができる。付加重合型シリコン樹脂は白金触媒により重合するものを挙げることができる。シリコン層の性状としては、ゴムのような柔軟性を持っていて被着体の表面の凸凹に対してもシリコン層の面が凸凹に沿うことがもとめられる。さらに剥離の際には、小さい剥離力で、容易に剥離できることが求められる。

【0009】

このような性状のシリコンとして、両末端にのみビニル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンからなるシリコンと、両末端及び側鎖にビニル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンからなるシリコンと、末端にのみビニル基を有する分岐上ポリオルガノシロキサンからなるシリコンと、末端及び側鎖にビニル基を有する分岐上ポリオルガノ

50

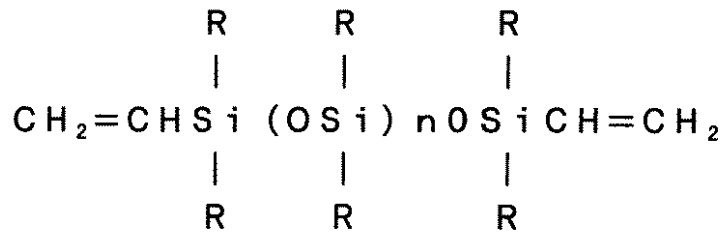
シロキサンからなるシリコーンとから選ばれる少なくとも1種のシリコーンを架橋させるものを用いると良い。

【0010】

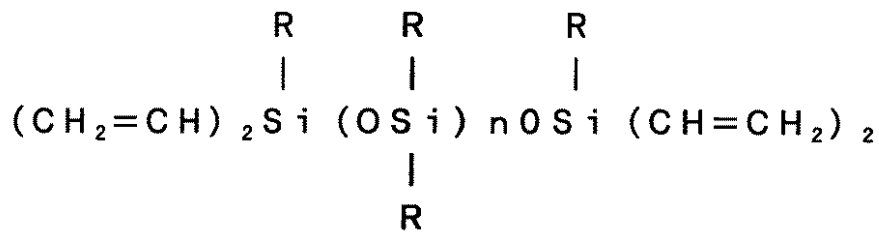
これらのシリコーンの1形態としては、両末端にのみビニル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンとは下記一般式(化1)で表せられる化合物である。

【0011】

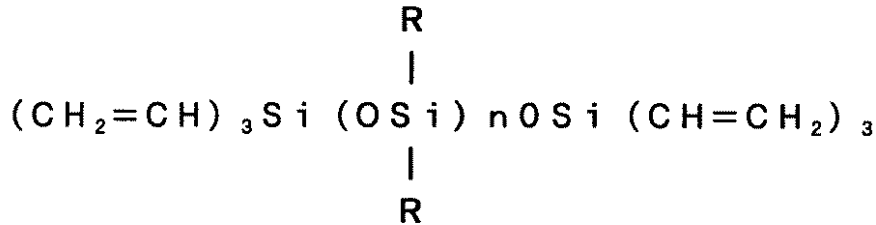
【化1】



10



20



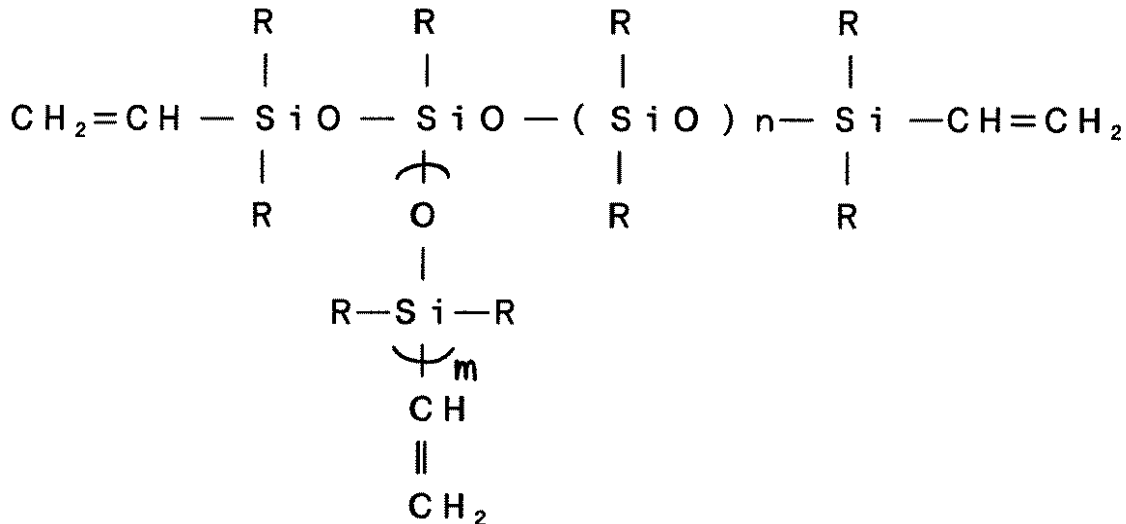
30

【0012】

(式中Rは下記有機基、nは整数を表す)

【0013】

【化2】



10

【0014】

(式中Rは下記有機基、m、nは整数を表す)

このビニル基以外のケイ素原子に結合した有機基(R)は異種でも同種でもよいが、具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基、などのアール基、又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換した同種又は異種の非置換又は置換の脂肪族不飽和基を除く1価炭化水素基で好ましくはその少なくとも50モル%がメチル基であるものなどが挙げられるが、このジオルガノポリシロキサンは単独でも2種以上の混合物であってもよい。

20

【0015】

両末端および側鎖にビニル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンからなるシリコーンは、上記一般式(化1)中のRの一部がビニル基である化合物である。末端にのみビニル基を有する分岐上ポリオルガノシロキサンからなるシリコーンは上記一般式(化2)で表せられる化合物である。末端及び側鎖にビニル基を有する分岐上ポリオルガノシロキサンからなるシリコーン上記一般式(化2)中のRの一部がビニル基である化合物である。

30

【0016】

ここで架橋反応に用いる架橋剤は公知のものでよい。架橋剤の例として、オルガノヒドロジェンポリシロキサンが挙げられる。オルガノヒドロジェンポリシロキサンは1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するものであるが、実用上からは分子中に2個のSiH結合を有するものをその全量の50重量%までとし、残余を分子中に少なくとも3個のSiH結合を含むものとするのがよい。

【0017】

架橋反応に用いる白金系触媒は公知のものでよく、これには塩化第一白金酸、塩化第二白金酸などの塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール化合物、アルデヒド化合物あるいは塩化白金酸と各種オレフィンとの鎖塩などがあげられる。架橋反応したシリコーン層は、シリコーンゴムのような柔軟性を持ったものとなり、この柔軟性が被着体との密着を容易にさせるものである。

40

【0018】

シリコーンの市販品の形状は、無溶剤型、溶剤型、エマルジョン型があるが、いずれの型も使用できる。中でも、無溶剤型は、溶剤を使用しないため、安全性、衛生性、大気汚染の面で非常に利点がある。又、シリコーン層の塗布厚みは、1.1μmを超えることが必要であり、場合によっては、数ミリの厚みに設けることから、溶剤型シリコーンや、エマルジョン型シリコーンでは、塗工時の溶媒の乾燥に多大なエネルギーがかかり、不経済

50

となるので、無溶剤型のシリコーンを用いるのがよい。

【0019】

一般にはシリコーン層の厚みは、 $1.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。好ましくは、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であるとよい。シリコーン層の厚みが、 $1.1 \mu\text{m}$ 未満であると、被着体に密着しにくくなり、被着体に対する保護フィルムの密着面方向の剪断力が 1.0N/cm^2 未満となり、長期貼りつけ時には、保護フィルムが剥がれる可能性が出てくる。シリコーン層の厚みが、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、シリコーンの使用量が多くなり、コスト上不経済となる。

【0020】

易接着層塗工液、シリコーン層塗工液の塗工方法としては、3本オフセットグラビアコーターや5本ロールコーターに代表される多段ロールコーター、ダイレクトグラビアコーター、パーコーター、エアナイフコーター等が適宜使用される。基材と易接着層とシリコーン層以外の積層の複合手段は、上記の塗工方法に限らずいずれも任意である。すなわち、個別に成形して得られたシートを接着剤や粘着剤または熱接着で貼合わせてもよく、トッピング法、押しシラミネート法等で直接一体化する方法でもよい。

【0021】

(3) 未硬化シリコーンの除去方法

通常保護フィルムのシリコーン層面には、表面の汚れや異物付着から守るために樹脂フィルム製またはコート紙等からなるセパレータを貼り合わせている。保護フィルムの使用時にこのセパレータを剥がし、被着体に保護層を面して保護フィルムを貼り合わせる。本発明の未硬化シリコーンの除去方法は、このセパレータを少なくとも1回貼りかえる方法とするものである。

【0022】

前記(2)項で設けられた硬化反応したシリコーン層には、極微量の未反応のポリオルガノシロキサン、オルガノヒドロジェンポリシロキサンが存在している。また、反応前のシロキサン原料中に反応基を持たない低分子量のシロキサン分子も極わずかであるが存在している。このようなシロキサン分子(本発明では、未硬化シリコーンと呼ぶ。)は、保護フィルムの保管中にシリコーン層の表面に浮き出てくる。シリコーン層表面には、セパレータが密着しているため未硬化シリコーンは、セパレータの方に移行する。未硬化シリコーンが付着したセパレータを剥がすことにより、シリコーン層表面の未硬化シリコーンが除去される。しかし、すべての未硬化シリコーンが除去されるものではなく、まだ、シリコーン層の表面には、未硬化シリコーンが残っている。そこで、さらに新しいセパレータ(2枚目セパレータ)をシリコーン層に貼り合わせる。2枚目セパレータにもシリコーン層表面に残っている未硬化シリコーンが移行する。このセパレータの貼りかえ作業を、1回の貼りかえ作業と呼ぶ。1回の貼りかえで被着体への未硬化シリコーンの付着がかなり激減するので、被着体によっては、1回の貼りかえでよい場合がある。

【0023】

しかし、被着体によっては、1回の貼りかえでは、まだ残存する極微量の未硬化シリコーンが問題になる場合がある。そのような場合は、2回以上貼りかえて問題がなくなるレベルまで貼りかえる。

【0024】

基材上にシリコーン層を設けてセパレータを貼ってから未硬化シリコーンのセパレータへの移行は、すぐに移行するものではなく時間がかかる。通常は、少なくともセパレータを貼ってから1時間放置する必要がある。放置時の環境温度を上げると未硬化シリコーンの移動速度がアップする。

【0025】

セパレータとしては、コート紙、アート紙、キャストコート紙などの紙基材、これらの紙基材にポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などの熱可塑性樹脂をラミネートしたラミネート紙、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステルフィルム、ポリプロピレン(OPP, CPP)やポリメ

10

20

30

40

50

チルペンテンなどのポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ酢酸ビニルフィルムなどを挙げることができる。セパレータの厚みとしては、特に制限はなく、好ましくは10～200 μmの範囲である。

【0026】

セパレータの表面は、平滑である必要がある。平滑でないとシリコン層面にセパレータの凹凸が転写されるため、被着体に保護フィルムが密着できなくなる。セパレータとして紙基材、樹脂フィルム基材を挙げたが、表面が平滑であれば金属薄膜であってもよい。

【0027】

セパレータの表面の平滑度は、JIS-0601-1994に基づいて測定した表面平均粗さRaが6 μm以下であることが望ましい。このRaを超えると前記のようにシリコン層面を荒らしてしまう。また、シリコン層面との接触面積が低下して、未硬化シリコンの移行が少なくなるので、より平滑なセパレータに比べ、貼りかえ回数を多くする必要はある。

【0028】

未硬化シリコンのセパレータへの移行量の測定は、微量であるため測定することが難しい。そこで代用特性として、シリコン層面に接したセパレータ面にジエチレングリコールを滴下して、接触角を測定する。つまり、接触角が大きい程、セパレータに未硬化シリコンが多く移行していると判断される。接触角計としては、協和界面科学(株)製のCA-D型を使用する。例えば、セパレータとして、PETを使用した場合PETの接触角は、30.0度である。保護フィルムのシリコン層面に厚み25 μmのPETを貼りあわせ24時間放置後、PETを剥がし接触角を測ると44.7度となる。セパレータを使用後のPETに未硬化シリコンが移行したことにより接触角が大きくなったものである。セパレータを貼りかえる毎に接触角は小さくなっていくことで移行量が少なくなる。ついにはPETそのものの接触角と同じレベルまで接触角は小さくなる。

【実施例】

【0029】

(1) 保護フィルムの作成

易接着層の形成

基材として片面に印刷適性処理を施した厚さ50 μmのPETの他の面に、下記の配合にて調合した塗液を、デスパーにて攪拌後、塗工、乾燥させ、厚み0.3 μmの易接着層を形成した。

ポリエステル樹脂(東洋紡績製バイロン200、Tg67) 12重量部、トルエン88重量部

シリコン層の形成

易接着層の上に、下記のシリコン塗液を塗布し、150℃の乾燥炉にて100秒加熱して、厚み25 μmのシリコン層を形成して、保護フィルムを作成した。

両末端のみビニル基を有する直鎖状ポリオルガノシリコン 100重量部

(無溶剤型)(商品名「X-62-1347」信越化学工業(株)製)

白金触媒(商品名「CAT-PL-56」信越化学工業(株)製) 2重量部

【0030】

(実施例1)

保護フィルムのシリコン層面に厚み25 μmのPETをセパレータとして貼り24時間放置した後、セパレータを剥がした面のセパレータの接触角を測定した結果、44.7度であった。さらに、別の同仕様のセパレータをシリコン層面に貼り24時間放置後、セパレータの接触角を測定した。(1回目の貼りかえ作業)同様にして2回目以降の貼りかえ作業を行った。貼りかえ作業後の接触角の測定値は、表1の通りであった。貼りかえ回数が増えるに従って、接触角は小さくなり未硬化シリコンの除去が進んでいるのがわかった。

(比較例1)実施例1において、最初にセパレータを貼りつけてから1ヶ月間放置した後、セパレータを剥がして接触角を測定した。表1の通りで接触角は、表1の通り実施例1

10

20

30

40

50

の貼りかえなしの場合と同じ数値であった。つまり、一定以上の未硬化シリコンの移行はしないことがわかった。

【 0 0 3 1 】

表 1 接触角 (度)

| | 実施例 1 | 比較例 1 |
|--------------------------------------|---------------|---------------|
| セパレータの表面平均粗さ R a (μ m) | 0. 0 3 | 0. 0 3 |
| 未使用の P E T セパレータの接触角 | <u>3 0. 0</u> | <u>3 0. 0</u> |
| 貼りかえなしのセパレータの接触角 (1 枚目のセパレータの表面) | — | 4 4. 7 |
| 貼りかえ 1 回の接触角 (2 枚目のセパレータの表面) | <u>3 9. 6</u> | — |
| 貼りかえ 2 回の接触角 (3 枚目のセパレータの表面) | <u>3 6. 2</u> | — |
| 貼りかえ 3 回の接触角 (4 枚目のセパレータの表面) | <u>3 3. 1</u> | — |
| 貼りかえ 4 回の接触角 (5 枚目のセパレータの表面) | <u>3 0. 9</u> | — |

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | |
|---------|-----------------------|
| B 3 2 B | 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0 |
| C 0 9 J | 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0 |