

(21)申請案號：102107181

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl. : **B32B37/26 (2006.01)**

(30)優先權：2012/02/29 日本

2012-044234

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：木內一之 KIUCHI, KAZUYUKI (JP)；西尾昭德 NISHIO, AKINORI (JP)；川西道朗 KAWANISHI, MICHIROU (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：9 共 52 頁

(54)名稱

自發回捲性黏著膜

SELF-ROLLING ADHESIVE FILM

(57)摘要

藉由利用加熱變形為筒狀形狀而容易回收之易剝離性黏著膜於黏著劑層表面上存在凹凸而顯得粗糙之情形時，無法充分地密接於被加工物表面上，有可能因進行切割時滲入水，使得黏著劑層自被加工物表面上剝離而無法實現表面保護之目的，進而，易剝離性黏著膜利用加熱變形為筒狀形狀時，與被加工物之間之剝離應力有可能變得不均勻，結果有無法順利地變形為筒狀形狀之虞，並且與通常之利用撕拉剝離之剝離相比，於被加工物表面上產生較多之糊劑殘餘。本發明之自發回捲性黏著膜係包含含有至少一層熱收縮膜之多層基材、黏著劑層及分隔層之黏著膜，且分隔層剝離後之黏著層表面之算術平均粗糙度 Ra 為 $1.0\mu\text{m}$ 以下。

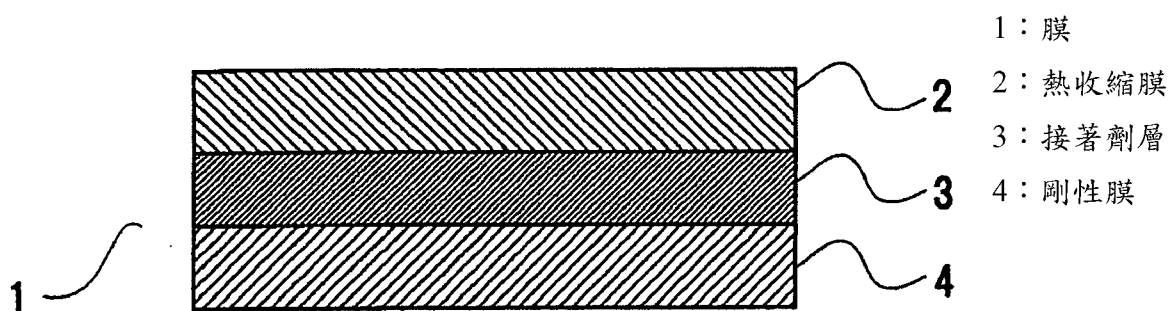


圖1

(21)申請案號：102107181

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl. : **B32B37/26 (2006.01)**

(30)優先權：2012/02/29 日本

2012-044234

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：木內一之 KIUCHI, KAZUYUKI (JP)；西尾昭德 NISHIO, AKINORI (JP)；川西道朗 KAWANISHI, MICHIROU (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：9 共 52 頁

(54)名稱

自發回捲性黏著膜

SELF-ROLLING ADHESIVE FILM

(57)摘要

藉由利用加熱變形為筒狀形狀而容易回收之易剝離性黏著膜於黏著劑層表面上存在凹凸而顯得粗糙之情形時，無法充分地密接於被加工物表面上，有可能因進行切割時滲入水，使得黏著劑層自被加工物表面上剝離而無法實現表面保護之目的，進而，易剝離性黏著膜利用加熱變形為筒狀形狀時，與被加工物之間之剝離應力有可能變得不均勻，結果有無法順利地變形為筒狀形狀之虞，並且與通常之利用撕拉剝離之剝離相比，於被加工物表面上產生較多之糊劑殘餘。本發明之自發回捲性黏著膜係包含含有至少一層熱收縮膜之多層基材、黏著劑層及分隔層之黏著膜，且分隔層剝離後之黏著層表面之算術平均粗糙度 Ra 為 $1.0\mu\text{m}$ 以下。

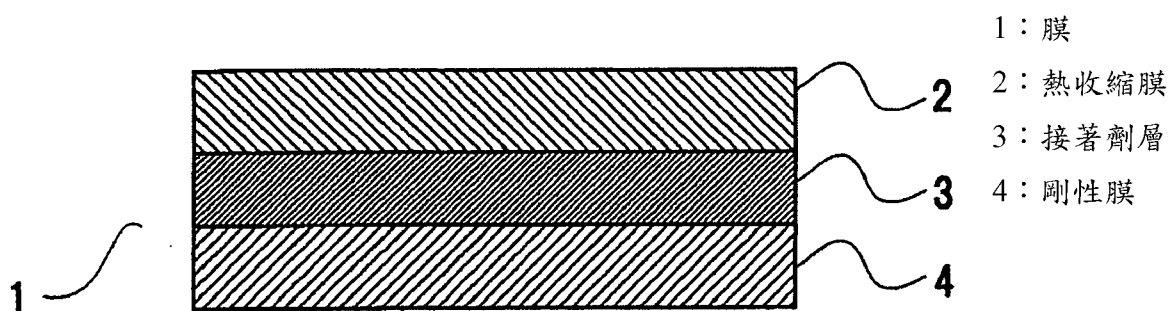


圖1

發明摘要

※ 申請案號：102107181

※ 申請日：102-02-27

※IPC 分類：B32B^{37/66}

【發明名稱】

自發回捲性黏著膜

SELF-ROLLING ADHESIVE FILM

【中文】

藉由利用加熱變形為筒狀形狀而容易回收之易剝離性黏著膜於黏著劑層表面上存在凹凸而顯得粗糙之情形時，無法充分地密接於被加工物表面上，有可能因進行切割時滲入水，使得黏著劑層自被加工物表面上剝離而無法實現表面保護之目的，進而，易剝離性黏著膜利用加熱變形為筒狀形狀時，與被加工物之間之剝離應力有可能變得不均勻，結果有無法順利地變形為筒狀形狀之虞，並且與通常之利用撕拉剝離之剝離相比，於被加工物表面上產生較多之糊劑殘餘。

本發明之自發回捲性黏著膜係包含含有至少一層熱收縮膜之多層基材、黏著劑層及分隔層之黏著膜，且分隔層剝離後之黏著層表面之算術平均粗糙度Ra為1.0 μm以下。

【英文】

An easily detachable adhesive film, which is deformed into a cylindrical shape by heating to facilitate collection, fails to be sufficiently bonded to the surface of a workpiece, if the surface of the adhesive layer is roughened by the presence of irregularities. Because of this, when water penetrates in dicing, the adhesive layer peels off from the surface of the workpiece and may fail to achieve a surface-protection purpose. In addition, when the easily detachable adhesive film is deformed into a cylindrical shape by heating, detachment stress may not uniformly applied to a workpiece, with the result that the film cannot be smoothly deformed into a cylindrical shape; at the same time, a larger amount of glue remains in the surface of a workpiece than a conventional peel-detachment. A self-rolling adhesive film composed of a multi-layered substrate including at least one thermal contraction film, an adhesive layer and a separator, in which the surface of the adhesive layer after the separator is detached has an arithmetic average roughness Ra of 1.0 μm or less.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 膜
- 2 熱收縮膜
- 3 接著劑層
- 4 剛性膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

自發回捲性黏著膜

SELF-ROLLING ADHESIVE FILM

【技術領域】

本發明係關於一種黏著膜，其使用有藉由加熱變形為筒狀且保持該變形後之形狀之膜。

【先前技術】

下述專利文獻1～3中記載有：若黏著膜用脫模片材較為平滑，則相對向之黏著劑層表面亦較為平滑，藉由使用此種黏著膜可與被加工物密接，從而可充分發揮作為黏著膜之功能。

又，本發明者至目前為止已開發有以熱收縮膜層/接著劑層(黏著劑層)/剛性樹脂膜層之積層體為基材之易剝離性黏著膜(專利文獻4及5)。

該片材之特徵在於，可將藉由加熱基材產生之收縮應力利用積層體轉換為扭矩(torque)，從而宛如用手剝離(撕拉剝離)般將黏著膜自被加工物剝離。又，剝離後之膜形狀成為筒狀。

為了使該膜於實際應用中 useful，必需簡便地回收筒狀物，更詳細而言，必需於剝離後維持變成筒狀之狀態。其原因在於，為了藉由實際應用上 useful 之方法回收變形為筒狀之膜，除了使用剝離膜之回收以外，亦可考慮藉由機械臂等撿起、利用風吹走等方法(專利文獻6)，但於任一種方法中，若筒狀形狀由於該等回收操作中之應力而容易變形，則有黏著膜再次附著於被加工物上等而變得難以回收之虞。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2005-154689號公報

[專利文獻2]日本專利特開2002-363510號公報

[專利文獻3]日本專利特開平11-353709號公報

[專利文獻4]日本專利特開2010-194819號公報

[專利文獻5]日本專利第4151850號公報

[專利文獻6]日本專利特開2011-54641號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

就防止異物附著於黏著劑層表面上之觀點而言，通常較理想為將脫模片材設置於該黏著劑層表面上直至黏著膜即將使用之前。

進而，此時若脫模片材之脫模面儘可能地平滑，則剝離脫模片材後之黏著劑層表面可發揮能以更密接之方式黏著於對象物上之優異性質。即，由於黏著劑層表面上不存在凹凸，因此可保持充分之強度而黏著於對象物表面上。例如，於使用黏著膜作為切割步驟用之保護片材之情形時，水不會沿著切斷線滲入，對象物與黏著膜之間不會產生空間，因此可達成保護對象物之目的。

此外，於黏著劑層包含能量射線硬化型樹脂之情形時，若黏著劑層表面之凹凸不存在氣泡，則不會阻礙硬化而可充分地硬化。

而且，由於黏著劑層表面較為平滑，因此自對象物上剝離時之剝離應力較均勻而不會根據位置而不同。

如此，由於黏著劑層表面較為平滑而可發揮眾多效果，但另一方面，由於黏著劑層表面較為平滑，使得剝離黏著膜時於黏著膜之端部不存在用以抓取該膜之起點，因而加工對象物後自對象物表面上剝離黏著膜變得極其困難。

因此，若黏著劑層表面較為平滑，則按道理說，於剝離時不會

產生糊劑殘餘，但根據剝離時之操作方法，有可能產生糊劑殘餘、或於成為自對象物剝離之契機之部位損傷對象物，因此無法充分發揮黏著劑層表面較為平滑所帶來之效果。

先前之易剝離性黏著膜由於利用加熱變形為筒狀形狀而容易回收，然而於黏著劑層表面上存在凹凸而顯得粗糙之情形時，無法充分地密接於被加工物表面上，有可能由於進行切割時滲入水，使得黏著劑層自被加工物表面上剝離而無法實現表面保護之目的。

尤其是於黏著劑層表面上存在凹凸而顯得粗糙之情形時，易剝離性黏著膜利用加熱變形為筒狀形狀時，與被加工物之間之剝離應力有可能變得不均勻，結果有無法順利地變形為筒狀形狀之虞，並且與通常之利用撕拉剝離之剝離相比，於被加工物表面上產生較多之糊劑殘餘。

[解決問題之技術手段]

1.一種自發回捲性黏著膜，其係包含含有熱收縮膜之多層基材、黏著劑層及分隔層之黏著膜，且分隔層剝離後之黏著劑層面之算術平均粗糙度Ra為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下。

2.如1之自發回捲性黏著膜，其中分隔層之算術平均粗糙度Ra為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下，並且分隔層剝離力為 $1.0\ \text{N}/50\ \text{mm}$ 以下。

3.如1之自發回捲性黏著膜，其中熱收縮膜於 $70\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之範圍之特定溫度下的主收縮方向之收縮率為 $30\sim 90\%$ 。

4.如1之自發回捲性黏著膜，其中該多層基材包含剛性膜，且該剛性膜於 80°C 下之楊氏模數與厚度之乘積為 $3.0\times 10^5\ \text{N/m}$ 以下。

5.如4之自發回捲性黏著膜，其中熱收縮膜於 $70\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之範圍之特定溫度下的主收縮方向之收縮率為 $30\sim 90\%$ ，並且剛性膜於 80°C 下之楊氏模數與厚度之乘積為 $3.0\times 10^5\ \text{N/m}$ 以下。

6.如1至5中任一項之自發回捲性黏著膜，其係依序積層熱收縮

膜、接著劑層、剛性膜、黏著劑層、及分隔層而成。

7.如1至5中任一項之自發回捲性黏著膜，其係藉由在分隔層上設置黏著劑層後將其貼合於基材上而獲得。

8.如1至5中任一項之自發回捲性黏著膜，其於剛性膜與黏著劑層之間設置有機塗層。

9.如1至5中任一項之自發回捲性黏著膜，其中黏著劑層為能量射線硬化型或感壓型。

10.如1至5中任一項之自發回捲性黏著膜，其中熱收縮膜層與上述剛性膜層之剝離所需之剝離力(180°撕拉剝離，拉伸速度300 mm/min)於70°C下為2.0 N/10 mm以上。

11.一種被切斷體之加工方法，其係將如1至10中任一項之自發回捲性黏著膜貼附於被切斷體上，並將上述被切斷體切斷成小片，對該自發回捲性黏著膜進行加熱使其回捲而自該被切斷體上剝離。

12.如11之加工方法，其中被切斷體為半導體晶圓或光學元件保護用構件。

[發明之效果]

根據本發明，自發回捲性黏著膜可充分地密接於被加工物表面上，因此於黏著劑層與被加工物表面之間不存在氣泡。

因此，即使利用表面平滑之黏著劑層以均勻之黏著力固定於被加工物表面上，於加工步驟後亦會發生由加熱引起之自發回捲而將自發回捲性黏著膜剝離，故而無需人為地製造剝離之契機，於該過程中不會損傷被加工物。進而，由於剝離應力變得均勻，因而可藉由順利之自發回捲穩定地剝離自發回捲性黏著膜。

而且，如上所述由於不存在氣泡，因而於切割步驟時水不會滲入至黏著劑層與被加工物表面之間，於黏著劑為能量射線硬化型之情形時亦不會阻礙硬化而可均勻地硬化。根據本發明，由此可確實地發

揮作為本來之目的之表面保護功能。

【圖式簡單說明】

圖1係用以構成本發明之黏著膜之膜之剖面圖。

圖2係本發明之黏著膜之剖面圖。

圖3(A)~(D)係本發明之膜及黏著膜回捲之態樣之圖。

圖4(A)~(D)係本發明之膜及黏著膜回捲之態樣之圖。

圖5係本發明之黏著膜於用作切割用表面保護膜時回捲之圖。

圖6係將筒狀形狀物退捲時之概念圖。

圖7係表示測定必需荷重之方法之圖。

圖8係實施例1之切割後之剝離之照片。

圖9係比較例2之切割後之剝離之照片。

【實施方式】

以下，一面參照圖式一面對本發明進行說明。圖1係表示作為本發明之自發回捲性黏著膜(以下亦簡稱為「黏著膜」)用基材之膜之剖面圖。圖2係表示本發明之自發回捲性黏著膜之剖面圖。圖1所示之膜1係將具有熱收縮性之熱收縮膜2與約束該熱收縮膜2之收縮之剛性膜4藉由接著劑層3積層而成之膜。又，圖2所示之黏著膜5係於圖1所示之膜之剛性膜4側積層黏著劑層6而成之膜。此時，膜1作為黏著膜5之支持基材發揮功能。

本發明中之所謂自發回捲性，係指藉由熱等刺激之賦予，其後無需特別施加外力而自發回捲並形成回捲體之性質。作為促使自發回捲之刺激，可列舉熱、光、電氣等，特佳為熱。再者，較佳為支持膜藉由熱等刺激而回捲，從而形成兩端重疊而完全回捲成筒狀之筒狀回捲體，但即使未達到完全回捲成筒狀之程度，於可達成本發明之目的之範圍內，亦可為兩端不重疊而筒之側面之一部分沿長度方向開口之形狀。

產生自發回捲性之機制係藉由對僅單面收縮之膜產生收縮，使該膜無法均勻地收縮而以不收縮之另一面成爲外表面之方式變形爲筒形。變形後之筒狀物尤其藉由另一面之不收縮之材料之物性而具有物理強度。

作爲熱收縮膜2，只要爲至少於單軸方向上具有收縮性之膜層即可，可由熱收縮膜、藉由光而顯示收縮性之膜、藉由電氣刺激而收縮之膜等中之任一種構成。其中，就作業效率等觀點而言，較佳爲由熱收縮膜構成。熱收縮膜2可僅於單軸方向上具有收縮性，亦可於某方向(單軸方向)上具有主要之收縮性且於與該方向不同之方向(例如，相對於該方向正交之方向)上具有次要之收縮性。熱收縮膜2可爲單層，亦可爲包含兩層以上之複層。

構成熱收縮膜2之熱收縮膜之主收縮方向之收縮率較佳爲30～90%。於收縮膜2係由熱收縮膜構成之情形時，該熱收縮膜之主收縮方向之收縮率於70～180℃之範圍之特定溫度(例如95℃、140℃等)下較佳爲30～90%。

作爲上述熱收縮膜，例如可列舉包含選自聚對苯二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴、聚降萘烯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚苯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯等中之一種或兩種以上之樹脂之單軸延伸膜。其中，就接著劑之塗佈作業性等優異之方面而言，較佳爲包含聚酯系樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚降萘烯等聚烯烴系樹脂(包含環狀聚烯烴系樹脂)、聚胺基甲酸酯系樹脂之單軸延伸膜。作爲此種熱收縮膜，可利用東洋紡公司製造之「Spaceclean」、GUNZE公司製造之「Fancywrap」、東麗公司製造之「Torayfan」、東麗公司製造之「Lumirror」、JSR公司製造之「Arton」、Nippon Zeon製造之「Zeonor」、旭化成公司製造之「Suntec」等市售品。

藉由使用此種延伸膜，自發回捲性黏著膜於收縮後不會自發地

恢復至原本之形狀。當然，若爲了將收縮後之自發回捲性黏著膜展開而進行拉伸，則成爲與原本之平面接近之形狀之自發回捲性黏著膜，可基於此時施加之拉力求出楊氏模數。

再者，於使用膜1作爲包含能量射線硬化型之黏著劑層6時的黏著膜5之支持基材之情形時，在使能量射線硬化型黏著劑層硬化時通過熱收縮膜2進行能量射線照射時，熱收縮膜2必需由能夠透過特定量以上之能量射線之材料(例如具有透明性之樹脂等)構成。

熱收縮膜2之厚度通常爲 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ ，較佳爲 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 。若熱收縮膜2之厚度爲該範圍內，則剛性不會變得過高，可變形爲筒狀形狀，熱收縮膜2與剛性膜4之間不會發生分離，而不會引起膜破壞。又，對於剛性較大之膜，已知膜貼合時之應力殘留而引起彈性變形力較大，使晶圓變薄時翹曲容易變大。熱收縮膜2之表面亦可爲了提高與鄰接之層之密接性、保持性等，而實施慣用之表面處理，例如鉻酸處理、臭氧暴露、火災暴露、高壓電擊暴露、電離放射線處理等化學或物理性處理、利用底塗劑(例如黏著物質等)之塗佈處理等。

剛性膜4約束熱收縮膜2之收縮，產生反作用力，藉此使膜整體產生扭矩而成爲引起回捲之驅動力。又，可認爲藉由該剛性膜4亦具有下述作用：熱收縮膜2之與主收縮方向不同之方向之次要收縮受到抑制，即便稱爲單軸收縮性亦未必相同之熱收縮膜2之收縮方向朝一個方向上收斂。因此，可認爲，若對膜1施加促使熱收縮膜2之收縮之熱等刺激，則剛性膜4中之相對於熱收縮膜2之收縮力之排斥力成爲驅動力，使膜1之外緣部(一個端部或相對向之兩個端部)浮起，從而以熱收縮膜2側爲內側，自端部向一個方向或向中心方向(通常爲熱收縮膜之主收縮軸方向)自發地回捲而變形爲筒狀形狀。又，藉由該剛性膜4，可防止由熱收縮膜2之收縮變形產生之剪切力傳達至黏著劑層6或被加工物，因此可防止再剝離時之黏著力降低之黏著劑層6(例如，

硬化後之黏著劑層)之破損、被加工物之破損、由上述破損之黏著劑層6導致之被加工物之污染等。

藉由設置剛性膜4，在對熱收縮膜2賦予熱等成為收縮原因之刺激時，積層片材或黏著膜可順利地自發回捲而不會於中途停止或發生方向偏移，從而形成形狀整齊之筒狀回捲體。

剛性膜層之楊氏模數與厚度之乘積(楊氏模數×厚度)於剝離時溫度(例如，80℃)下較佳為 3.0×10^5 N/m以下(例如， $1.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^5$ N/m)、進而較佳為 2.8×10^5 N/m以下(例如， $1.0 \times 10^3 \sim 2.8 \times 10^5$ N/m)。藉此，可確保將收縮性膜層之收縮應力轉換為回捲應力之作用及方向性收斂作用。又，可防止過度之剛性，與上述接著劑層之厚度等相協同而促進迅速之回捲。

剛性膜層之楊氏模數於剝離時溫度(例如，80℃)下較佳為10 GPa以下，進而較佳為5 GPa以下。藉由將楊氏模數設定為該範圍，可促進自發回捲，獲得以整齊之形狀回捲之筒狀回捲體。再者，楊氏模數例如可利用JIS-K7127中記載之方法進行測定。

剛性膜層之厚度例如適合為5～100 μm左右，較佳為8～50 μm左右。藉此，可確保自發回捲性，獲得以整齊之形狀回捲之筒狀回捲體。又，可提高操作性及經濟性。就製造上及/或作業性等觀點而言，剛性膜層較佳為可容易地調整厚度、容易形成膜形狀之成形加工性優異者。

再者，如下所述，適合使用能量射線硬化型黏著劑作為自發回捲性黏著片材之黏著劑層，使能量射線硬化型黏著劑硬化時，為了通過剛性膜層進行能量射線照射，剛性膜層較佳為由能夠透過特定量以上之能量射線之材料(例如，具有透明性之樹脂等能夠將所使用之能量射線透過90%以上、80%以上、70%以上之材料)構成。

作為構成剛性膜4之膜，例如可列舉包含選自聚對苯二甲酸乙二

酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯；聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴；聚醯亞胺；聚醯胺；聚胺基甲酸酯；聚苯乙烯等苯乙烯系樹脂；聚偏二氯乙烯；聚氯乙烯等中之一種或兩種以上之樹脂之膜。其中，就黏著劑之塗佈作業性等優異之方面而言，較佳為聚酯系樹脂膜、聚丙烯膜、聚醯胺膜等。剛性膜4可為單層，亦可為積層兩層以上而成之複層。構成剛性膜4之膜為非收縮性，收縮率例如為5%以下，較佳為3%以下，進而較佳為1%以下。

剛性膜4為了表現出約束熱收縮膜2之收縮之功能而具有彈性接著性(包含黏著性)。又，剛性膜4較佳為具有某程度之韌性或剛性以順利地形成筒狀回捲體。剛性膜4可由單層構成，又，亦可由將功能分擔於複數層之複層構成。

於圖1、圖2之例中，接著劑層3與剛性膜4一同具備非熱收縮性。

較佳為接著劑層3於熱收縮膜2之收縮時之溫度下(於使用自發回捲性積層片材作為自發回捲性黏著膜之支持基材之情形時為黏著膜之剝離時之溫度下)容易變形、即為橡膠狀態。然而，對於具有流動性之材料而言，無法產生充分之反作用力，最終熱收縮膜單獨收縮而無法引起變形(自發回捲)。因此，接著劑層3較佳為藉由三維交聯等抑制流動性。又，接著劑層3根據其厚度亦具有如下作用：對熱收縮膜2之不一致之收縮力中較弱之力之成分進行抵抗，防止由該較弱之力之成分導致之收縮變形，藉此使其向一致之收縮方向轉換。可認為，晶圓研削後所產生之翹曲係因如下原因產生：對晶圓貼合黏著膜時之應力殘留，由於該殘留應力，熱收縮膜發生彈性變形，從而產生翹曲，接著劑層亦具有緩和該殘留應力而使翹曲降低之作用。

因此，較理想為接著劑層3係由具有黏著性且玻璃轉移溫度例如為50℃以下、較佳為室溫(25℃)以下、更佳為0℃以下之樹脂形成。

接著劑層3之熱收縮膜2側之表面之黏著力以180°撕拉剝離試驗(依據 JIS Z 0237, 拉伸速度300 mm/min, 50°C)之值計, 較佳為0.5 N/10 mm以上之範圍。若黏著力為該範圍內, 則熱收縮膜2與接著劑層3之間不會發生剝離。

又, 若熱收縮膜2與剛性膜4之剝離所需之剝離力(於70°C 下之180°剝離強度, 拉伸速度300 mm/min)為2.0 N/10 mm以上、較佳為4.0 N/10 mm以上, 則經過回捲步驟熱收縮膜2與剛性膜4不會分離。

又, 接著劑層3之剪切儲存彈性模數G'於室溫至剝離時溫度(例如80°C)下較佳為 1×10^4 Pa $\sim 5 \times 10^6$ Pa(尤其是 0.05×10^6 Pa $\sim 3 \times 10^6$ Pa)。

其原因在於, 剪切儲存彈性模數越高, 收縮力越容易轉換為扭矩, 但若彈性模數過高, 則變得難以藉由扭矩變形為筒狀。作為接著劑層3之厚度, 應當以充分表現接著力之厚度為基準, 較佳為0.01~150 μ m左右, 更佳為0.1~10 μ m左右。若厚度為該範圍內, 則向筒狀形狀之變形性不會降低, 並且操作性、經濟性優異。

又, 作為接著劑層3, 於黏著劑層6為能量射線硬化型黏著劑層之情形時, 由容易透過能量射線之材料形成, 就製造上或作業性等觀點而言, 較佳為可適當選擇厚度且容易成為膜形狀之成形加工性優異者。

作為接著劑層3, 例如可使用以橡膠、熱塑性彈性體等為素材之非發泡樹脂膜等樹脂膜(包含片材)等。作為用於黏著處理之黏著劑, 並無特別限制, 例如可將丙烯酸系黏著劑、橡膠系黏著劑、乙烯基烷基醚系黏著劑、聚矽氧系黏著劑、聚酯系黏著劑、聚醯胺系黏著劑、胺基甲酸酯系黏著劑、苯乙烯-二烯嵌段共聚物系黏著劑等公知之黏著劑使用一種或者組合兩種以上使用。特別是就黏著力之調整等方面而言, 較佳為使用丙烯酸系黏著劑。又, 亦可採用包含胺基甲酸酯系接著劑、聚酯系接著劑等之層壓接著劑層。

上述丙烯酸系黏著劑具有於以丙烯酸系聚合物為基底聚合物之丙烯酸系黏著劑中添加交聯劑而成之組成。作為丙烯酸系聚合物，例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯等(甲基)丙烯酸C₁-C₂₀烷基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯之均聚物或共聚物；上述(甲基)丙烯酸烷基酯與其他共聚合性單體[例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸酐等含羧基或酸酐基單體；(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯等含羥基單體；(甲基)丙烯酸咪啉酯等含胺基單體；(甲基)丙烯酸醯胺等含醯胺基單體；(甲基)丙烯腈等含氰基單體；(甲基)丙烯酸異苧酯等具有脂環式烴基之(甲基)丙烯酸酯等]之共聚物等。

丙烯酸系聚合物可藉由已知之聚合方法製造，例如除了藉由上述所例示之單體成分(及聚合起始劑)於溶劑中之熱聚合以外，亦可藉由上述所例示之單體成分(及聚合起始劑)於無溶劑條件下之光(紫外線等)聚合而獲得。

作為交聯劑，並無特別限制，例如可為異氰酸酯系交聯劑、三聚氰胺系交聯劑、環氧系交聯劑等、以及使用具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯等之紫外線(UV)反應性交聯劑。相對於100重量份之上述基底聚合物，交聯劑之添加量通常為0.01～15重量份左右，較佳為0.05～12重量份左右。

丙烯酸系黏著劑除了基底聚合物及交聯劑之外亦可包含交聯促進劑、黏著賦予劑(例如，松香衍生物樹脂、聚萜烯樹脂、石油樹脂、油溶性酚樹脂等)、增黏劑、塑化劑、填充劑、防老化劑、抗氧化劑等適當之添加劑。

對於接著劑層3，例如可使用日本專利特開2008-155619號公報等中記載之交聯型丙烯酸系黏著劑等、或東洋紡公司製造之Vylon等聚酯系接著劑等層壓用接著劑，就作業性等觀點而言，較佳為作為乾式

層壓接著劑而使用之胺基甲酸酯系接著劑。

胺基甲酸酯系接著劑係將具有異氰酸酯基作為官能基之化合物與具有羥基作為官能基之化合物混合，藉由化學反應生成胺基甲酸酯鍵之接著劑。胺基甲酸酯鍵具有較強之氫鍵性，因此與被黏著物分子之分子間相互作用較強，特別適合用於接合包含極性材料之膜。又，接著劑分子彼此之分子間力亦較強，因此即使對接著劑進行加熱亦難以發生軟化，溫度依賴性較小。

作為胺基甲酸酯系接著劑，較佳為熱穩定性較高且使用脂肪族系胺基甲酸酯者。進而，較佳為組合有因環式骨架而具有剛性之部分、與醚鍵或酯鍵等使分子鏈彎曲之作用較強之柔軟骨架者。

具體而言，可使用三井化學製造之Takelac(註冊商標)或Takenate(註冊商標)類、大日精化製造之SEIKABOND(註冊商標)類、Toyo-Morton股份有限公司製造之TM569等。

對於上述胺基甲酸酯系接著劑，亦可使用硬化促進劑，較佳為包含錫、鈦、鋅等之有機金屬化合物、胺系硬化促進劑。

作為胺系硬化促進劑之具體例，可列舉：三乙胺、三乙二胺、四甲基-1,3-丁二胺、乙基咪啉、二氮雜雙環十一烯、二氮雜雙環壬烯等。相對於胺基甲酸酯預聚物，硬化促進劑之添加量為0.001～5重量%，若添加量為該範圍內，則胺基甲酸酯系接著劑具有適度之強度，並且適用期(pot life)不會變短。

與上述丙烯酸系接著劑同樣地，胺基甲酸酯系接著劑除了交聯促進劑之外亦可包含黏著賦予劑(例如，松香衍生物樹脂、聚萜烯樹脂、石油樹脂、油溶性酚樹脂等)、增黏劑、塑化劑、填充劑、防老化劑、抗氧化劑等適當之添加劑。

分隔層P係設置於黏著劑層6上之層，用於保護黏著劑層6表面使其不附著污染物等之目的。此外，於本發明中，關於分隔層P之與該

黏著劑層表面接觸之剝離面之表面粗糙度，將算術平均粗糙度Ra設為1.0 μm 以下、較佳為0.70 μm 以下、進而較佳為0.50 μm 以下。

若表面粗糙度為該範圍內，則反映分隔層之該剝離面表面形狀而成的黏著劑層6之表面形狀亦係算術平均粗糙度Ra為1.0 μm 以下之充分平滑之狀態。由此獲得之黏著劑層表面之算術平均粗糙度Ra較佳為0.70 μm 以下，進而較佳為0.40 μm 以下。於本發明中，藉由將黏著劑層表面之算術平均粗糙度Ra設為1.0 μm 以下，不會產生切割之浮起，可減少回捲剝離後之糊劑殘餘或用手剝離後之糊劑殘餘之個數。

作為Ra之下限，並無特別限定，就只要平滑即可之方面而言，最佳之值(理想值)為0 μm ，就技術上可達成之觀點而言，認為0.0001 μm 以上之Ra於本發明中有用。

以下，將分隔層表面及黏著劑層表面之粗糙度之算術平均粗糙度均簡稱為表面粗糙度或Ra。

因此，於貼附於被加工物表面上之情形時，可充分保護其表面，而不會隨著切割時之切斷，於被加工物表面與黏著劑層表面之間形成滲入水等之空間。

又，即使於加工後回捲自發回捲性黏著膜之情形時，由於對被加工物表面之黏著力均勻，因此剝離後被加工物表面之糊劑殘餘亦減少。

分隔層P可由包含一層以上之延伸或非延伸之基材膜形成，或者亦可於該基材膜之單面上設置脫模劑層。

於分隔層P並非特別設置脫模劑層而成者之情形時，即僅由基材膜形成之情形時，作為其至少與黏著劑層6接觸之側之層，可列舉包含如下樹脂之膜，該樹脂為表面自由能較低之樹脂組合物、且為選自聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯；聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴；聚醯亞胺；聚醯胺；聚胺基甲酸酯；

聚苯乙烯等苯乙烯系樹脂；聚偏二氯乙烯；聚氯乙烯等中之一種或兩種以上。其中，就黏著劑之塗佈作業性等優異之方面而言，較佳為聚酯系樹脂膜、聚丙烯膜、聚醯胺膜等。

於分隔層P上設置脫模劑層而成之情形時，即於基材膜上設置脫模層之情形時，可於包含優質紙、伸性牛皮紙(clupak paper)、玻璃紙(glassine)、皺紋紙(crepe paper)等紙、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯、聚丙烯、聚乙烯、乙烯- α -烯烴共聚物等之膜4之一面上塗佈二甲基矽氧烷或二苯基矽氧烷等聚矽氧化合物、聚矽氧樹脂、氟樹脂、ASHIO RESIN等長鏈烷基系化合物，或者層壓該等樹脂組合物。又，亦存在根據需要於樹脂組合物上進而塗佈聚矽氧化合物等脫模劑之情形。

此外，亦可於含氟原子物質或矽化合物環境中對基材膜進行電漿處理、電暈放電處理而形成脫模劑層。

脫模劑層較佳為於基材膜表面上均勻地塗佈，形成均勻之表面自由能。其原因在於，自黏著劑層6上剝離分隔層P時，若表面自由能不均勻，則該部位之剝離應力亦變得不均勻，導致黏著劑自黏著劑層6上脫落，黏著劑層6之表面粗糙度增大。

由此獲得之分隔層P較佳為自黏著劑層6之剝離力為1.0 N/50 mm以下，若為該範圍內，則於本發明之自發回捲性黏著膜中，可自黏著劑層6上順利地剝離分隔層，從而可於黏著劑層6之表面粗糙度為1.0 μm 以下之平滑之狀態下使用。

該等脫模劑層之厚度為任意值，只要為具有充分之脫模性所需之範圍即可。同樣地，關於該基材膜之厚度，亦只要為可作為分隔層P之基材充分地發揮功能且操作性優異之範圍即可。

為了將表面粗糙度設為上述範圍內，於藉由使上述樹脂成膜或進一步延伸而充分形成上述表面粗糙度之情形時，無需其他特別之方

法。然而，於進一步減小表面粗糙度之情形或使用難以變得平滑之樹脂等情形時，必需於基材膜之成膜時藉由平滑之加壓輥等進行自兩面對基材膜進行加壓等操作。

如圖3所示，本發明之自發回捲性黏著膜受到加熱等刺激而回捲。

圖3(A)係表示貼附於被加工物表面上之自發回捲性黏著膜在回捲開始時由其端部開始自被加工物表面剝離並翹曲之階段。接著，該翹曲之端部藉由熱收縮膜之收縮而回捲。

將自發回捲性黏著膜藉由回捲而繞成一圈之狀態選定圖3(B)進行說明。該階段之圖係如下狀態之圖：伴隨著回捲，自發回捲性黏著膜之端部之剖面形成圓圈，自發回捲性黏著膜之一部分仍貼合於被加工物表面上、或剛剛剝離後之自發回捲性黏著膜之端部與作為自發回捲性黏著膜之背面之包含熱收縮膜之層接觸。

該接觸而成之點為圓內之接觸點10，經回捲之自發回捲性黏著膜成為於該接觸點10上回捲一周之狀態。

其後，自發回捲性黏著膜之端部藉由伴隨回捲之該端部之活動而於自發回捲性黏著膜之包含熱收縮膜之層之背面滑動，使接觸點10移動，該端部以回捲而成之圓筒形之自發回捲性黏著膜之外徑 r 變小之方式捲緊，從而變成較小之圓筒形。

其結果，如圖3(C)所示，形成於被加工物表面上之進行熱收縮而成之圓筒形之自發回捲性黏著膜之外徑 r 變小，於自發回捲性黏著膜藉由回捲而自被加工物表面上剝離之過程中，自發回捲性黏著膜自被加工物表面之剝離角度 θ 變大。

因此，對該被加工物施加之剝離應力變小，不會破壞脆弱之被加工物。

於回捲進展之圖3(D)所示之狀態下，由於自發回捲性黏著膜之表

面積較小，因而加熱後之自發回捲性黏著膜難以散熱，由於熱滯留而使維持加熱後之溫度之傾向較強，因此容易收縮。其結果，顯現進一步捲緊而外徑變小之傾向。

作為黏著劑層6，亦可使用原本黏著力較小之黏著劑層，或使用接著力較小之接著劑層，但較佳為具有可貼合於被加工物上之黏著性且完成特定之作用後可藉由某些方法(低黏著化處理)使黏著性降低或消失之再剝離性之黏著劑層。此種再剝離性黏著劑層可與公知之再剝離性黏著膜之黏著劑層同樣地構成。就自發回捲性之觀點而言，較理想為黏著劑層或低黏著化處理後之黏著劑層之黏著力(180°撕拉剝離，對矽鏡面晶圓，拉伸速度300 mm/min)例如於常溫(25°C)下為50 N/10 mm以下，較佳為25 N/10 mm以下，更佳為10 N/10 mm以下。

作為黏著劑層6，特佳為能量射線硬化型黏著劑層。能量射線硬化型黏著劑層可由初期具有黏著性、且藉由紅外線、可見光線、紫外線、X射線、電子束等能量射線之照射形成三維網眼結構而實現高彈性化之材料構成，作為此種材料，可利用能量射線硬化型黏著劑等。能量射線硬化型黏著劑含有：化學修飾有用以賦予能量射線硬化性之能量射線反應性官能基之化合物、或能量射線硬化性化合物(或能量射線硬化性樹脂)。因此，能量射線硬化型黏著劑較佳為使用由以能量射線反應性官能基進行化學修飾所得之母劑、或將能量射線硬化性化合物調配於母劑中所得之組合物構成者。

作為上述母劑，例如可使用先前公知之感壓性接著劑(黏著劑)等黏著物質。作為黏著劑，例如可例示：將天然橡膠、聚異丁烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡膠、再生橡膠、丁基橡膠、聚異丁烯橡膠、NBR(Nitrile Butadiene Rubber，丁腈橡膠)等橡膠系聚合物用作基底聚合物之橡膠系黏著劑；聚矽氧系黏著劑；丙烯酸系黏著劑等。其中，較佳為丙烯酸系黏著劑。母劑可

由一種或兩種以上之成分構成。

作為丙烯酸系黏著劑，例如可例示使用如下物質作為基底聚合物之丙烯酸系黏著劑等：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯等(甲基)丙烯酸C₁-C₂₀烷基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯之均聚物或共聚物；該(甲基)丙烯酸烷基酯與其他共聚合性單體[例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸酐等含羧基或酸酐基單體；(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯等含羥基單體；(甲基)丙烯酸咪啉酯等含胺基單體；(甲基)丙烯醯胺等含醯胺基單體等]之共聚物等丙烯酸系聚合物。該等可單獨使用一種或組合兩種以上使用。

作為用以使能量射線硬化型黏著劑進行能量射線硬化之化學修飾中所使用之能量射線反應性官能基、及能量射線硬化性化合物，只要為可藉由紅外線、可見光線、紫外線、X射線、電子束等能量射線而硬化者，則並無特別限定，較佳為可效率良好地進行能量射線照射後之能量射線硬化型黏著劑之三維網狀化(網眼化)者。該等可單獨使用一種或組合兩種以上使用。作為化學修飾中所使用之能量射線反應性官能基，例如可列舉：丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、烯丙基、乙炔基等具有碳-碳多重鍵之官能基等。該等官能基藉由能量射線之照射使碳-碳多重鍵斷裂，生成自由基，該自由基成為交聯點而可形成三維網眼結構。其中，就可對能量射線顯示出相對較高之反應性，又，可自種類豐富之丙烯酸系黏著劑中選擇並組合使用等反應性、作業性之觀點而言，較佳為(甲基)丙烯醯基。

作為藉由能量射線反應性官能基進行化學修飾所得之母劑之代表例，可列舉以如下方式獲得之聚合物：使包含羥基或羧基等反應性官能基之單體[例如，(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸等]與(甲基)丙烯酸烷基酯共聚合而生成含反應性官能基之丙烯酸系聚合

物，並使該聚合物與分子內具有與上述反應性官能基反應之基(異氰酸酯基、環氧基等)及能量射線反應性官能基(丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基等)之化合物[例如，(甲基)丙烯酸酯氧基伸乙基異氰酸酯等]進行反應。

上述含反應性官能基之丙烯酸系聚合物中的包含反應性官能基之單體之比率相對於總單體，例如為0.01~100重量%。與上述含反應性官能基之丙烯酸系聚合物反應時的分子內具有與上述反應性官能基反應之基及能量射線反應性官能基之化合物之使用量相對於含反應性官能基之丙烯酸系聚合物中之反應性官能基(羥基、羧基等)，例如為1~100莫耳%，較佳為20~95莫耳%。

作為能量射線硬化性化合物，例如可列舉：分子末端具有(甲基)丙烯酸酯基之酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸系樹脂(甲基)丙烯酸酯、分子末端具有烯丙基之硫醇-烯加成型樹脂或光陽離子聚合型樹脂、聚肉桂酸乙烯酯(polyvinyl cinnamate)等含肉桂酯基之聚合物、經重氮化之胺基酚醛清漆樹脂或丙烯酸胺型聚合物等含感光性反應基之聚合物或低聚物等。進而，作為利用高能量射線進行反應之聚合物，可列舉環氧化聚丁二烯、不飽和聚酯、聚甲基丙烯酸縮水甘油酯、聚丙烯酸胺、聚乙烯矽氧烷等。

又，可列舉：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇單羥基五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯等含聚(甲基)丙烯酸酯基之化合物等具有兩個以上碳-碳雙鍵之化合物等。該等化合物可單獨使用或組合2種以上使用。其中，較佳為含聚(甲基)丙烯酸酯基之化合物，例如揭示於日本專利特開2003-292916號公報中。以下，有時將

含聚(甲基)丙烯酸酯基之化合物稱為「丙烯酸酯系交聯劑」。

進而，作為能量射線硬化性化合物，亦可使用鎘鹽等有機鹽類與分子內具有複數個雜環之化合物之混合物等。上述混合物藉由能量射線之照射，使有機鹽裂解而生成離子，該離子成為起始種(starting seed)，引起雜環之開環反應，從而可形成三維網眼結構。上述有機鹽類包含鋇鹽、鎘鹽、鉍鹽、銻鹽、硼酸鹽等，上述分子內具有複數個雜環之化合物中之雜環包含環氧乙烷、氧雜環丁烷、氧雜環戊烷、環硫乙烷、氮丙啶等。具體而言，可利用技術資訊協會編、光硬化技術(2000)中記載之化合物等。

再者，於使用能量射線硬化性化合物之情形時，上述母劑未必需要。

作為能量射線硬化型黏著劑，特佳為包含上述丙烯酸系聚合物或藉由能量射線反應性官能基進行化學修飾所得之丙烯酸系聚合物(側鏈導入有能量射線反應性官能基之丙烯酸系聚合物)與上述能量射線硬化性化合物(具有2個以上碳-碳雙鍵之化合物等)之組合者。上述組合包含對能量射線顯示出相對較高之反應性之丙烯酸酯基，而且可自多種丙烯酸系黏著劑中選擇，因而就反應性或作業性之觀點而言較佳。作為此種組合之具體例，可列舉：側鏈導入有丙烯酸酯基之丙烯酸系聚合物與包含兩個以上具有碳-碳雙鍵之官能基(特別是丙烯酸酯基)之化合物之組合等。作為此種組合，可利用日本專利特開2003-292916號公報等中揭示者。

作為上述於側鏈中導入有丙烯酸酯基之丙烯酸系聚合物之製備方法，例如可使用使丙烯酸酯氧基乙基異氰酸酯、甲基丙烯酸酯氧基乙基異氰酸酯等異氰酸酯化合物經由胺基甲酸酯鍵與側鏈包含羥基之丙烯酸系聚合物鍵結之方法等。

能量射線硬化性化合物之調配量相對於100重量份之母劑(例如，

上述丙烯酸系聚合物或藉由能量射線反應性官能基進行化學修飾所得之丙烯酸系聚合物)，例如為0.001～500重量份左右、較佳為0.01～200重量份、進而較佳為0.1～150重量份左右之範圍。

於能量射線硬化型黏著劑中，爲了提高形成三維網眼結構之反應速度，亦可調配用以使賦予能量射線硬化性之化合物硬化之能量射線聚合起始劑。

能量射線聚合起始劑可根據所使用之能量射線之種類(例如，紅外線、可見光線、紫外線、X射線、電子束等)而適當選擇公知或慣用之聚合起始劑。就作業效率之方面而言，較佳爲可藉由紫外線開始光聚合之化合物。作爲代表性之能量射線聚合起始劑，可列舉：二苯甲酮、苯乙酮、苯醌(quinone)、萘醌、蒽醌、茚酮等酮系起始劑；偶氮二異丁腈等偶氮系起始劑；過氧化苯甲醯、過苯甲酸等過氧化物系起始劑等，但不限定於此。作爲市售品，例如有BASF公司製造之商品名「Irgacure 184」、「Irgacure 651」等。

能量射線聚合起始劑可單獨使用或混合兩種以上使用。作爲能量射線聚合起始劑之調配量，相對於100重量份之上述母劑，通常爲0.01～10重量份左右，較佳爲1～8重量份左右。再者，根據需要亦可與上述能量射線聚合起始劑一同併用能量射線聚合促進劑。

於能量射線硬化型黏著劑中，除了上述成分之外亦可根據需要調配用於在能量射線硬化前後獲得適當之黏著性之交聯劑、硬化(交聯)促進劑、黏著賦予劑、硫化劑、增黏劑等、以及用於提高耐久性之防老化劑、抗氧化劑等適當之添加劑。

又，作爲構成黏著劑層6之黏著劑，亦可使用以上述丙烯酸系黏著劑爲母劑之非能量射線硬化型黏著劑。於此情形時，可適用具有比形成筒狀回捲體時之剝離應力小之黏著力者，例如於將矽鏡面晶圓用作被加工物之180°撕拉剝離試驗(室溫(25℃))中，可使用黏著力爲50

N/10 mm以下、較佳爲25 N/10 mm以下、更佳爲10 N/10 mm以下者。

作爲此種黏著力較小之以丙烯酸系黏著劑爲母劑之非能量射線硬化型黏著劑，較佳爲使用於(甲基)丙烯酸烷基酯[例如，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯等(甲基)丙烯酸C₁-C₂₀烷基酯]、具有反應性官能基之單體[例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸酐等含羧基或酸酐基單體；(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯等含羥基單體；(甲基)丙烯酸咪啉酯等含胺基單體；(甲基)丙烯酸醯胺等含醯胺基單體等]、及根據需要使用之其他共聚合性單體[例如，(甲基)丙烯酸異苧酯等具有脂環式烴基之(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈等]之共聚物中添加可與上述反應性官能基反應之交聯劑[例如，異氰酸酯系交聯劑、三聚氰胺系交聯劑、環氧系交聯劑等]使其進行交聯而成之丙烯酸系黏著劑等。

黏著劑層6例如可藉由如下之慣用方法形成：將添加黏著劑、能量射線硬化性化合物、及根據需要之溶劑而製備之塗佈液塗佈於剛性膜4之表面上之方法；於適當之剝離襯墊(分隔層)上塗佈上述塗佈液而形成黏著劑層，並將其轉印(轉移)至剛性膜4上之方法等。於藉由轉印之情形時，存在於與剛性膜4之界面殘留孔隙(空隙)之情況。此時，藉由高壓釜處理等實施加溫加壓處理，可使孔隙擴散而消除。黏著劑層6爲單層、複層均可。

進而，爲了將黏著劑層6之算術平均粗糙度Ra設爲1.0 μm以下，塗佈方法較爲重要。

作爲塗佈方法，應當根據所塗佈之黏著劑之黏度或目標厚度而任意選擇，例如只要利用凹版塗佈機、反向凹版塗佈機、棒式塗佈機、缺角輪塗佈機(comma coater)、模塗機等公知之塗佈方法即可。但是，若黏著劑溶液中所含之氣泡被一起塗佈，則導致黏著劑層之表

面粗糙度變大，因此必需加以注意。於此情形時，可藉由在塗佈前使黏著劑溶液通過過濾器而進行脫泡。就上述觀點而言，較佳為使用密閉系模方式。

又，黏著劑溶液之塗佈時的膜之靜電對策亦較為重要。其原因在於，於由於基材膜之剝離或與軋線輥(pass line roll)之摩擦而帶電之情形時，由於介電極化，黏著劑溶液受到電氣排斥，故而黏著劑層之表面粗糙度變大。因此，塗佈黏著劑溶液前，利用除靜電布之除靜電、利用離子化器之電荷中和、及利用加濕之防靜電等對策較為重要。

於塗佈混合於溶劑中而成之黏著劑層6之情形時，乾燥溫度或塗佈線速度等溶劑乾燥條件亦變得重要。其原因在於，例如若於溶劑沸點溫度以上之溫度下進行乾燥，則溶劑自黏著劑表面劇烈揮發，黏著劑層之表面粗糙度變大。其係由於，即使於該情形時使用分隔層P之算術平均粗糙度Ra為1.0 μm 以下者，黏著劑層表面亦不會變得平滑。因此，較佳為於溶劑之沸點以下之溫度下進行預乾燥後，利用沸點以上之溫度進行正式乾燥。

黏著劑層6之厚度通常為1~200 μm ，較佳為20~100 μm ，進而較佳為30~60 μm 。若為該厚度，則黏著力不會變得不足，可保持、臨時固定被加工物，並且不會浪費，操作性優異，因而較佳。

本發明之自發回捲性黏著膜可藉由如下方式製造：將熱收縮膜2與形成有附剝離襯墊之黏著劑層6之剛性膜4經由接著劑層3重疊，根據目的適當選擇性地使用手壓輥或層壓機等積層機構、或高壓釜等大氣壓壓縮機構使其積層。或者可藉由在利用接著劑層3而與熱收縮膜2積層之剛性膜4側形成黏著劑層6而製造。

又，本發明之黏著膜可藉由在上述自發回捲性積層膜之剛性膜4之表面上設置黏著劑層6而製造，或者藉由將預先於單面上設置有黏

著劑層6之剛性膜4與熱收縮膜2經由接著劑層3重疊並積層而製造。

本發明之黏著膜5例如可作為半導體等之保護用黏著膜、半導體晶圓等之固定用黏著膜而利用，更具體而言，例如可作為矽半導體背面研磨用黏著膜、化合物半導體背面研磨用黏著膜、矽半導體切割用黏著膜、化合物半導體切割用黏著膜、半導體封裝切割用黏著膜、玻璃切割用黏著膜、陶瓷切割用黏著膜等而使用。尤其是作為半導體保護用黏著膜、半導體晶圓固定用黏著膜等半導體用黏著膜而有用。

接著，對使用本發明之黏著膜之被加工物之加工方法進行說明。將本發明之黏著膜貼合於被加工物上並暫時固定，對被加工物實施所需之加工後，賦予使黏著膜之黏著劑層之黏著力降低、同時成為熱收縮膜之收縮原因之熱等刺激，使黏著膜自一個端部向一個方向(通常為主收縮軸方向)或自相對向之兩個端部向中心(通常向主收縮軸方向)自發地回捲，形成一個或兩個筒狀形狀，藉此可自被加工物上剝離而獲得加工品。再者，於自黏著膜之一個端部向一個方向變形之情形時，形成一個筒狀形狀(單向回捲剝離)，於自黏著膜之相對向之兩個端部向中心自發地回捲之情形時，形成平行排列之兩個筒狀形狀(雙向回捲剝離)。

作為被加工物之代表例，可列舉包含矽或GaAs等化合物之半導體晶圓、濾光片、玻璃、石英等光學零件等。關於加工之種類，例如包含研削、切斷、研磨、蝕刻、車床加工、加熱(其中，於收縮膜為熱收縮性膜之情形時，限定於熱收縮開始溫度以下之溫度)等，只要為可使用該黏著膜而實施之加工，則並無特別限定。

被加工物之加工後，例如於黏著劑層為能量射線硬化型黏著劑層之情形時，若對該黏著劑層進行能量射線照射，並且藉由所需之加熱機構對熱收縮膜進行加熱，則黏著劑層發生硬化而失去黏著力，熱收縮膜欲收縮變形，因此黏著膜外緣部浮起，自該外緣部(或相對向

之兩個端部)，黏著膜一面回捲一面向一個方向(或方向彼此相反之兩個方向(中心方向))自推進，形成一個(或兩個)筒狀形狀。此時，可藉由剛性膜調整黏著膜之收縮方向，因而一面向單軸方向回捲一面迅速形成筒狀形狀。因此，可極其容易且乾淨地將黏著膜自被加工物上剝離。加熱溫度可根據熱收縮膜之收縮性適當選擇，例如為70～180℃、較佳為70～140℃。能量射線照射、加熱處理可同時進行，亦可分階段進行。又，關於加熱，不僅可對被加工物整個面均勻地加熱，而且亦可階段性地對整個面進行加熱，進而亦可僅為了製造出剝離契機而進行局部加熱，應當以有效利用易剝離性為目的而適當選擇。

圖4係表示本發明之自發回捲性黏著膜變形為筒狀形狀之情況之圖(立體圖)，(A)係表示賦予成為自發回捲性黏著膜之收縮原因之刺激前的自發回捲性黏著膜之圖，(B)係表示賦予成為自發回捲性黏著膜之收縮原因之刺激後的自發回捲性黏著膜(黏著劑層之黏著力降低或消失後之自發回捲性黏著膜)自膜外緣部(一個端部)向一個方向(通常為自發回捲性黏著膜之主收縮軸方向)開始回捲時之狀態之圖，(C)係表示自發回捲性黏著膜之回捲結束並形成一個筒狀形狀時之狀態(單向回捲)之圖。

又，(D)係表示從自發回捲性黏著膜之相對向之兩個端部向中心(通常向自發回捲性黏著膜之主收縮軸方向)自發地變形而形成兩個筒狀形狀時之狀態(雙向回捲)之圖。再者，自發回捲性黏著膜與該自發回捲性黏著膜之設置有黏著劑層之基材之膜於向筒狀形狀之變形性上幾乎無實質之差別。自發回捲性黏著膜發生單向回捲抑或發生雙向回捲係根據剛性膜對熱收縮膜之黏著力、或剛性膜(尤其是接著劑層)之楊氏模數或剪切儲存彈性模數等而改變。

於圖4中，L表示膜1或黏著膜5之回捲方向(通常為熱收縮膜之主

收縮軸方向)之長度(於膜爲圓形狀之情形時指直徑)(圖4(A))， r 表示所形成之筒狀形狀之直徑(於如膜爲圓形狀等之情形般筒狀形狀之直徑於筒之長度方向上不固定時，爲最大直徑)(圖4(C)、(D))。於本發明之膜或黏著膜中， r/L 之值表示黏著膜回捲至何種程度，較佳爲0.0001～0.999之範圍，進而較佳爲0.001～0.333之範圍。

再者， L 例如爲10～2000 mm，較佳爲300～1000 mm。膜或黏著膜之與 L 正交之方向之長度例如爲10～2000 mm、較佳爲300～1000 mm左右。 r/L 之值可藉由調整熱收縮膜2、剛性膜4及接著劑層3、黏著劑層6之各層之材料之種類、組成及厚度等、尤其是構成剛性膜4之接著劑層3之剪切儲存彈性模數及厚度、剛性膜4之楊氏模數及厚度而設爲上述範圍。於該例中，膜或黏著膜之形狀爲四角形，但不限定於此，可根據目的適當選擇，圓形狀、橢圓形狀、多角形狀等均可。

若於被加工物之加工中使用本發明之黏著膜，則可避免由剝離時之應力導致之被加工物之破損，即使於加工例如厚度較薄之半導體晶圓等脆弱之被加工物之情形時，亦可不將其破損或污染而簡易地自該被加工物上剝離黏著膜。

將其情況例如示於圖5。於圖5中，將本發明之黏著膜貼合於脆弱之被加工物表面上，然後經過切割步驟等，將該黏著膜自該被加工物上剝離時進行活性能量射線照射等，進而進行加熱等，使隨著切割步驟而被切斷之該黏著膜收縮並變形爲圓筒形。然後，自被加工物表面上僅將變形爲圓筒形之該黏著膜剝離，獲得經切割之被加工物。

本發明係一種包含上述材料及層構成、且經由接著劑層於熱收縮膜上積層非熱收縮性基材而成之膜及黏著膜，進而要求具有經加熱而成爲筒狀形狀後不會自動復原之性質。

爲了確認該性質，如圖6所示，例如將膜切斷成長50 mm、寬20 mm之尺寸，將藉由以A步驟對其進行加熱而形成之筒狀形狀物於B步

驟中退捲至加熱前原本之長度50 mm，若爲此所需之力 F 超過0.01 N，則可確實地判斷，成爲筒狀形狀之膜不會自動復原。

其原因在於，筒狀形狀物如發條般作用，因而必需用以退捲之力，但該必需之力依賴於筒狀形狀物之剛性。即，於退捲所需之力超過0.01 N之情形時，構成筒狀形狀物之膜具有較高之剛性，即使於例如將其接著於被加工物上後形成筒狀形狀物，但藉由將其剝離、去除之操作中之應力而使該筒狀物被壓潰之情形時，亦不會被壓潰至成爲容易再次附著之變形之程度。或者即使再次附著，亦可藉由較高之剛性(彈性)產生彈性恢復，而將再次附著部分剝離，因此回收作業變得簡便。進而，若該力爲0.05 N以上，則可更牢固地形成筒狀形狀。

再者，以上將膜之尺寸設爲長50 mm、寬20 mm，但並非規定膜之尺寸，只不過表示爲一例。

當然，若膜之尺寸不同，則必需之力自然依賴於其尺寸而變化，因此退捲至加熱前原本之長度所需之力爲與0.01 N不同之力。

作爲此種具備成爲筒狀形狀後不會自動復原之性質的本發明之膜所需之物性，熱收縮膜之楊氏模數與厚度之乘積可爲42000 N/m以上，進而較佳爲80000 N/m以上。其原因在於，爲了使其作爲發條而剛性較強，必需使構成積層樹脂層之材料之剛性較高。

再者，關於熱收縮膜之楊氏模數，由於熱收縮膜通常藉由雙軸延伸而製作，因而於膜面內具有各向異性(於膜之縱方向、橫方向上爲不同之值)，於本發明中，可採用兩個方向之楊氏模數中更高之值。

又，如圖7所示，對將膜切斷成10×10 mm並加熱而形成筒狀形狀者施加荷重，若施加荷重後之直徑(L')相對於施加荷重前之初期之直徑(L)成爲1/2所需之荷重爲1 N以上，則外部應力較強，呈現出對剝離、去除而言充分之硬度之筒狀形狀，進而若爲1.2 N以上，則可具

備對剝離、去除而言更充分之硬度。

以下，根據實施例對本發明之效果進行說明。

實施例

(分隔層1製造例)

利用凹版塗佈機，於東麗製造之50 μm 厚PET膜「Lumirror S10」之單面上塗佈庚烷稀釋1%聚矽氧製脫模劑(Shin-Etsu Silicone製，商品名：脫模劑「KS-774」及觸媒「CAT PLR-1」、「PLR-2」及「CAT PL-50T」)，並進行乾燥而獲得分隔層1。脫模劑塗佈面之算術平均粗糙度Ra為0.03 μm 。

(分隔層2製造例)

對東麗製造之50 μm 厚PET膜「Lumirror S10」之單面進行噴砂處理，於該處理面上塗佈聚矽氧製脫模劑(Shin-Etsu Silicone製，商品名：脫模劑「KS-774」及觸媒「CAT PLR-1」、「PLR-2」及「CAT PL-50T」)，並進行乾燥而獲得分隔層2。脫模劑塗佈面之算術平均粗糙度Ra=0.12 μm 。

(分隔層3製造例)

對東麗製造之50 μm 厚PET膜「Lumirror S10」之單面進行噴砂處理，於該處理面上塗佈聚矽氧製脫模劑(Shin-Etsu Silicone製，商品名：脫模劑「KS-774」及觸媒「CAT PLR-1」、「PLR-2」及「CAT PL-50T」)，並進行乾燥而獲得分隔層3。脫模劑塗佈面之算術平均粗糙度Ra=0.27 μm 。

(分隔層4製造例)

對東麗製造之50 μm 厚PET膜「Lumirror S10」之單面進行噴砂處理，於該處理面上塗佈聚矽氧製脫模劑(Shin-Etsu Silicone製，商品名：脫模劑「KS-774」及觸媒「CAT PLR-1」、「PLR-2」及「CAT PL-50T」)，並進行乾燥而獲得分隔層4。脫模劑塗佈面之算術平均粗糙

度 $Ra = 0.3 \mu\text{m}$ 。

(分隔層5製造例)

對東麗製造之 $50 \mu\text{m}$ 厚PET膜「Lumirror S10」之單面進行噴砂處理，於該處理面上塗佈聚矽氧製脫模劑(Shin-Etsu Silicone製，商品名：脫模劑「KS-774」及觸媒「CAT PLR-1」、「PLR-2」及「CAT PL-50T」)，並進行乾燥而獲得分隔層5。脫模劑塗佈面之算術平均粗糙度 $Ra = 0.36 \mu\text{m}$ 。

(分隔層6製造例)

將厚度 $15 \mu\text{m}$ 之包含PE(聚乙烯)之膜、厚度 $60 \mu\text{m}$ 之包含PP(聚丙烯)之膜、及厚度 $15 \mu\text{m}$ 之包含PE(聚乙烯)之膜依次積層，獲得總厚 $90 \mu\text{m}$ 之分隔層6。

更詳細而言，使用兩台擠出機，將低密度聚乙烯(PE)(宇部興產股份有限公司製造之F522N)以成為內層(A)及外層(A)之方式進行熔融，進而使用另一台擠出機，將非晶質聚烯烴與結晶性聚丙烯(PP)之組合物(宇部興產股份有限公司製造之CAP355)以成為中間層(B)之方式進行熔融，於 250°C 之一個T模內以(A)/(B)/(A)之順序進行熔融積層並自T模擠出，使用內部通有 70°C 溫水之附氣刀之拉取輥(輥表面為6s之梨面狀)，以拉伸比2.5進行拉取，獲得內層(A)與外層(A)均為 $15 \mu\text{m}$ 、中間層(B)為 $60 \mu\text{m}$ 、總計為 $90 \mu\text{m}$ 之膜。對外層(A)表面進行壓紋加工，將內層(A)設為光澤面，將光澤面側作為脫模面使用。

脫模面之算術平均粗糙度 $Ra = 0.16 \mu\text{m}$ 。

(分隔層7製造例)

對王子特殊紙製造之優質紙「NSWF101-78」之單面進行電暈處理，於該處理面上將旭化成化學製造之低密度聚乙烯「Suntec-LD L4490」擠出成型，並於該聚乙烯表面上塗佈荒川化學工業製造之聚矽氧脫模劑(「Silicolease AST-6A」及「Silicolease AST-6B」)，並進

行乾燥而獲得分隔層7。脫模劑塗佈面之算術平均粗糙度 $R_a = 0.69 \mu\text{m}$ 。

(分隔層8製造例)

利用凹版塗佈機，於東麗製造之 $50 \mu\text{m}$ 厚PET膜「Lumirror S10」之單面上塗佈庚烷稀釋0.2%聚矽氧製脫模劑(Shin-Etsu Silicone製，商品名：脫模劑「KS-3703」及「KS-3800」、及觸媒「CAT PL-50T」)，並進行乾燥而獲得分隔層8。脫模劑塗佈面之算術平均粗糙度 R_a 為 $0.04 \mu\text{m}$ 。

(分隔層9製造例)

對王子製紙製造之未漂白牛皮紙「Kraft CPK」之單面進行電暈處理，於該處理面上將旭化成化學製造之低密度聚乙烯「Suntec-LD L4490」擠出成型，並於該聚乙烯表面上塗佈Shin-Etsu Silicone製造之聚矽氧脫模劑(「KNS-3001」及「CAT-PL-56」)，並進行乾燥而獲得分隔層9。脫模劑塗佈面之算術平均粗糙度 $R_a = 1.45 \mu\text{m}$ 。

(分隔層10製造例)

利用凹版塗佈機，於東麗製造之 $50 \mu\text{m}$ 厚PET膜「Lumirror S10」之單面上塗佈庚烷稀釋0.04%聚矽氧製脫模劑(Shin-Etsu Silicone製，商品名：脫模劑「KS-774」及觸媒「CAT PLR-1」、「PLR-2」及「CAT PL-50T」)，並進行乾燥而獲得分隔層10。脫模劑塗佈面之算術平均粗糙度 R_a 為 $0.03 \mu\text{m}$ 。

(黏著劑製造例)

黏著劑1

由在丙烯酸2-乙基己酯：丙烯酸2-羥基乙酯 = 90：10(重量比)混合物100重量份中添加有聚合起始劑過氧化苯偶醯0.2重量份之甲苯溶液共聚合，而獲得丙烯酸系聚合物(重量平均分子量70萬)。

於所得之上述丙烯酸系共聚物中調配源自丙烯酸2-羥基乙酯之羥

基之50莫耳%之甲基丙烯酸2-異氰酸酯基乙酯(商品名：Karenz MOI，昭和電工股份有限公司製)及相對於100重量份之上述丙烯酸系聚合物為0.03重量份之二月桂酸二丁基錫，在空氣環境下、以50℃反應24小時，製造側鏈具有甲基丙烯酸酯基之丙烯酸系聚合物。

相對於所得之丙烯酸系聚合物100重量份，添加自由基系光聚合起始劑(Irgacure 651，2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮，BASF公司製)1重量份、異氰酸酯化合物(日本聚氨酯工業股份有限公司製，商品名Coronate L)1.5重量份，獲得UV硬化型黏著劑1。

黏著劑2

由在丙烯酸乙酯：丙烯酸2-乙基己酯：甲基丙烯酸甲酯：丙烯酸2-羥基乙酯=70：30：5：4(重量比)混合物100重量份中添加有聚合起始劑過氧化苯偶醌0.2重量份之甲苯溶液共聚合，而獲得丙烯酸系聚合物(重量平均分子量48萬)。

相對於所得之丙烯酸系聚合物100重量份，添加異氰酸酯化合物(日本聚氨酯工業股份有限公司製，商品名Coronate L)2重量份、錫觸媒(Tokyo Fine Chemical股份有限公司製，商品名EMBILIZER OL-1)0.025重量份，獲得非UV硬化型黏著劑2。

黏著劑3

由在丙烯酸丁酯：丙烯酸=100：5(重量比)混合物100重量份中添加有聚合起始劑過氧化苯偶醌0.2重量份之乙酸乙酯溶液共聚合，而獲得丙烯酸系聚合物(重量平均分子量125萬)。

相對於所得之丙烯酸系聚合物100重量份，添加異氰酸酯化合物(日本聚氨酯工業股份有限公司製，商品名Coronate L)2重量份、環氧化合物(三菱瓦斯化學股份有限公司製，商品名TETRAD-C)0.5重量份，獲得非UV硬化型黏著劑3。

黏著劑4

由在丙烯酸乙酯：丙烯酸丁酯：丙烯酸：丙烯酸2-羥基乙酯＝30：70：5：1(重量比)混合物100重量份中添加有聚合起始劑2,2'-偶氮二異丁腈0.2重量份之乙酸乙酯溶液共聚合，而獲得丙烯酸系聚合物(重量平均分子量100萬)。

相對於所得之丙烯酸系聚合物100重量份，添加異氰酸酯化合物(日本聚氨酯工業股份有限公司製，商品名Coronate L)2重量份、環氧化合物(三菱瓦斯化學股份有限公司製，商品名TETRAD-C)0.5重量份，獲得非UV硬化型黏著劑4。

黏著劑5

製造由在丙烯酸甲酯：丙烯酸2-乙基己酯：丙烯酸＝70：30：10(重量份比)混合物100重量份中添加有聚合起始劑過氧化苯甲醯0.2重量份之乙酸乙酯溶液共聚合所得之丙烯酸系聚合物(重量平均分子量83萬)。

相對於所得之丙烯酸系共聚物100重量份，添加異氰酸酯系交聯劑(日本聚氨酯工業股份有限公司製，商品名Coronate)3重量份、環氧系交聯劑(三菱瓦斯化學股份有限公司製，商品名TETRAD-C)0.75重量份、多官能丙烯酸胺基甲酸酯低聚物(日本化藥股份有限公司製，商品名KAYARAD DPHA-40H)50重量份、光聚合起始劑(BASF公司製，商品名「Irgacure 651」)3重量份，獲得UV硬化型黏著劑5。

(自發回捲性黏著膜用膜製造例)

作為剛性膜，使用聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜(東麗公司製，單面經電暈處理，Lumirror S105(厚度38 μm))。

於該剛性膜層之電暈處理面側，利用凹版塗佈機以乾燥後之膜厚成為1～2 μm之方式塗佈NB300(大日精化公司製，加入淡藍色顏料)，並加以乾燥，藉此獲得附有機塗層之剛性膜。

使用接著劑，藉由乾式層壓法將上述剛性膜層之有機塗層之相

反面與熱收縮聚酯膜(東洋紡公司製，Spaceclean S7200，膜厚30 μm ，單面經電暈處理)之電暈處理面貼合，製作自發回捲性之帶基材。

再者，乾式層壓中使用之接著劑係使用將三井化學公司製造之Takelac A520、Takenate A10及乙酸乙酯以重量比成為6：1：5.5之方式混合而成之接著劑。又，乾燥後之接著劑之厚度為2～4 μm 。

(自發回捲性黏著膜實施例)

實施例1

使用模具塗布機，將黏著劑製造例中獲得之UV硬化型黏著劑混合物以乾燥後之膜厚成為30 μm 之方式塗佈於分隔層1之脫模劑塗佈面上後，將其貼合於製造例中所得之自發回捲性黏著膜用膜之有機塗層側，獲得自發回捲性黏著膜1。再者，黏著劑乾燥係於70℃下進行預乾燥後，於120℃下進行正式乾燥。

實施例2

除了使用分隔層2代替分隔層1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲性黏著膜2。

實施例3

除了使用分隔層3代替分隔層1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲性黏著膜3。

實施例4

除了使用分隔層4代替分隔層1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲性黏著膜4。

實施例5

除了使用分隔層5代替分隔層1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲性黏著膜5。

實施例6

除了使用分隔層6脫模面代替分隔層1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲性黏著膜6。

實施例7

除了使用分隔層7代替分隔層1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲性黏著膜7。

實施例8

除了使用分隔層8代替分隔層1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲性黏著膜8。

實施例9

除了使用非UV硬化型黏著劑2代替UV硬化型黏著劑1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲黏著膜9。

實施例10

除了使用非UV硬化型黏著劑3代替UV硬化型黏著劑1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲黏著膜10。

實施例11

除了使用非UV硬化型黏著劑4代替UV硬化型黏著劑1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲黏著膜11。

實施例12

除了使用UV硬化型黏著劑5代替UV硬化型黏著劑1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲性黏著膜12。

比較例1

除了使用分隔層9代替分隔層1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲性黏著膜13。

比較例2

除了不進行預乾燥之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲黏著膜14。

比較例3

除了使用分隔層10代替分隔層1之外，藉由與實施例1同樣之操作獲得自發回捲黏著膜15。

[表面粗糙度測定]

黏著劑層表面及分隔層脫模面之算術平均粗糙度Ra係根據其素材而使用接觸式表面粗糙度計或非接觸式表面粗糙度計進行測定。

接觸式表面粗糙度計：KLA-Tencor製造之「P-15」

測定長度 = 1000 μm

測定速度 = 10 $\mu\text{m/s}$

針壓 = 5 mg

非接觸式表面粗糙度計：Veeco製造之「Wyko NT9100」

測定模式 = VSI

物鏡 = 50倍或10倍

內部透鏡 = 1.0倍

測定面積 = 0.5 mm $\times$ 0.5 mm(使用Stitching功能)

[剝離後糊劑殘餘]

用自重2 kg之手壓輥將實施例及比較例中獲得之自發回捲性黏著膜貼合於4英吋之具有潔淨表面之矽晶圓之鏡面上，於23℃環境下放置60分鐘後，使用UV照射器(日東精機公司製造之UM810)，自黏著帶之基材側照射150 mJ/cm²之UV，藉此使黏著劑層硬化。

繼而，藉由顆粒檢查器(particle checker)(KLA-Tencor製造之Surfscan 6200)，對在100℃之熱板上回捲剝離後之該晶圓鏡面進行測定，將直徑0.28 μm 以上之顆粒作為糊劑殘餘量而進行測定。

將顆粒數為1000個以下者設為○，其以上者設為×。

再者，亦對將與上述同樣地製作之試樣在室溫下用手撕拉剝離之情況測定顆粒。

[切割後之剝離]

用自重2 kg之手壓輥將實施例及比較例中獲得之自發回捲性黏著膜貼合於4英吋之具有潔淨表面之矽晶圓(鏡面)上。於23℃環境下放置60分鐘後，使用UV照射器(日東精機公司製造之UM810)，自黏著帶側之晶圓外周5 mm對內側之面照射150 mJ/cm²之UV，使黏著劑硬化。接著，使用切割帶「DU300」(日東電工公司製)，將附黏著帶之晶圓安裝(mount)於切割環上後，利用切割機(dicer)(DISCO公司製造之DFD6450)切割成10 mm×10 mm之尺寸。

利用雷射顯微鏡(KEYENCE公司製造之VK8510，50倍)觀察切割後之切割線，將線附近產生直徑5 μm以上之氣泡者設為×，將無氣泡或即使產生氣泡直徑亦為5 μm以下者設為○。

[r/L值之測定]

將實施例及比較例中獲得之自發回捲性黏著膜切斷成100×100 mm後，對使用UV型黏著劑者以光量成為約500 mJ/cm²之方式照射UV。

將黏著片材之一個端部沿著收縮膜之收縮軸方向浸漬於80℃之溫水中，促使其變形。

對於成為筒狀回捲體者，利用規尺求出直徑(r)，並將該值除以L(=100 mm)而獲得r/L。

[剛性膜層之楊氏模數(80℃)之測定]

剛性膜層之楊氏模數係根據JIS K7127，藉由以下方法測定。作為拉伸試驗機，使用島津公司製之Autograph AG-1kNG(帶加溫罩)。以夾盤(chuck)間距離100 mm安裝切成長200 mm×寬10 mm之剛性膜。利用加溫罩形成80℃之環境之後，以拉伸速度5 mm/min拉伸試樣，獲得應力-應變相關之測定值。對應變為0.2%及0.45%之兩點求出荷重，獲得楊氏模數。對同一試樣重複五次該測定，採用其平均值。

[熱收縮膜與剛性膜之剝離力之測定]

將製造例中所得之自發回捲性黏著膜用膜切斷成長70 mm×寬10 mm之尺寸，使用雙面黏著帶(日東電工製，商品名No.5000N)，將剛性膜層側之面(有機塗層側)、與作為剛性支持基材之矽晶圓進行貼合，將該貼合品以剛性支持基材側接觸之方式設置於70℃加溫台上。

使用黏著膜，將收縮性膜層側表面與撕拉剝離試驗機之拉伸治具以剝離角度成為180°之方式結合。

將拉伸治具以與長度方向平行之方式、以拉伸速度300 mm/min進行拉伸，測定收縮性膜層與接著層之間產生剝離時之力(N/10 mm)。

[分隔層剝離力之測定]

將實施例或比較例中獲得之自發回捲性黏著膜切斷成長120 mm×寬50 mm之尺寸。

使用雙面黏著帶(日東電工製，商品名No.5000N)，將自發回捲性黏著膜之熱收縮膜側與作為剛性支持基材之矽晶圓進行貼合。

使用黏著帶，將分隔層之未塗佈脫模劑之面與撕拉剝離試驗機之拉伸治具以剝離角度成為180°之方式結合。

於室溫(約23℃)環境下，將拉伸治具以與長度方向平行之方式、以拉伸速度300 mm/min進行拉伸，測定分隔層與黏著劑層之間產生剝離時之力(N/50 mm)。

[表1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
黏著劑種類	黏著劑 1	黏著劑 1	黏著劑 1	黏著劑 1	黏著劑 1	黏著劑 1	黏著劑 1	黏著劑 1
剛性膜厚度(μm)	38	38	38	38	38	38	38	38
剛性膜80°C楊氏模數(GPa)	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72
剛性膜楊氏模數 $\times$ 厚度(N/m)	141000	141000	141000	141000	141000	141000	141000	141000
熱收縮膜/剛性膜間之70°C剝離力(N/10 mm)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
分隔層種類	分隔層 1	分隔層 2	分隔層 3	分隔層 4	分隔層 5	分隔層 6	分隔層 7	分隔層 8
分隔層Ra(μm)	0.03	0.12	0.27	0.3	0.36	0.16	0.69	0.04
分隔層剝離力(N/50 mm)	0.08	0.08	0.08	0.09	0.1	0.9	0.09	0.68
黏著劑乾燥條件(預乾燥之有無)	有	有	有	有	有	有	有	有
黏著劑層面Ra(μm)	0.02	0.12	0.27	0.31	0.35	0.18	0.65	0.11
r值(mm)	4.5	5	5	5	4.5	5	5	5
r/L	0.045	0.05	0.05	0.05	0.045	0.05	0.05	0.05
切割後之浮起(線附近之氣泡為直徑5 μm 以下者時設為○)	○	○	○	○	○	○	○	○
回捲剝離後之糊劑殘餘(個/4英吋晶圓, 1000個以下時設為○)	11	20	447	482	725	216	897	31
用手撕拉剝離後之糊劑殘餘(個/4英吋晶圓)	12	22	413	466	587	234	822	38
判定 (合格=切割後浮起及回捲剝離後糊劑殘餘之試驗結果均為○者)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

[表2]

	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	比較例1	比較例2	比較例3
黏著劑種類	黏著劑2	黏著劑3	黏著劑4	黏著劑5	黏著劑1	黏著劑1	黏著劑1
剛性膜厚度(μm)	38	38	38	38	38	38	38
剛性膜80°C楊氏模數(GPa)	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72	3.72
剛性膜楊氏模數 $\times$ 厚度(N/m)	141000	141000	141000	141000	141000	141000	141000
熱收縮膜/剛性膜間之70°C剝離力(N/10 mm)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
分隔層種類	分隔層1	分隔層1	分隔層1	分隔層1	分隔層9	分隔層1	分隔層10
分隔層Ra(μm)	0.03	0.03	0.03	0.03	1.45	0.03	0.03
分隔層剝離力(N/50 mm)	0.1	0.08	0.08	0.11	0.13	0.08	1.15
黏著劑乾燥條件(預乾燥之有無)	有	有	有	有	有	有	有
黏著劑層面Ra(μm)	0.03	0.03	0.04	0.03	1.55	2.88	1.12
r值(mm)	5	5	5	4.5	4.5	4.5	4.5
r/L	0.05	0.05	0.05	0.45	0.045	0.045	0.045
切割後之浮起(線附近之氣泡為直徑5 μm 以下者時設為○)	○	○	○	○	×	×	×
回捲剝離後之糊劑殘餘(個/4英吋晶圓, 1000個以下時設為○)	258	387	567	16	14464	5843	2879
用手撕拉剝離後之糊劑殘餘(個/4英吋晶圓)	72	892	1171	13	916	4877	1985
判定 (合格=切割後浮起及回捲剝離後糊劑殘餘之試驗結果均為○者)	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格

由實施例1～12、比較例1～3之結果可確認，黏著劑層面之Ra爲1.0 μm以下時對與被黏著物之密接性造成重大影響。尤其於比較例1中，自發回捲剝離與撕拉剝離之間糊劑殘餘之個數明顯不同，由此可知爲了有效地利用回捲剝離，黏著劑層面之Ra較爲重要。

又可知，爲了將黏著劑層面之Ra設爲1.0 μm以下，分隔層之Ra(比較例1)、分隔層剝離力(比較例3)較爲重要，黏著劑塗佈條件(比較例2)等亦可成爲控制因素。

將切割後之自發回捲性黏著膜自晶圓上剝離之情況示於圖8及圖9。

如圖8所示，使用實施例1之自發回捲性黏著膜進行切割後，即使於切斷部13附近，晶圓與黏著劑層之間亦不存在氣泡，亦無切割時自切斷部滲入水之痕跡。

相對於此，如圖9所示，使用比較例1之自發回捲性黏著膜進行切割後，於切斷部13以外之多個部位觀察到氣泡15。該氣泡係於切割之前將自發回捲性黏著膜貼合於晶圓上時產生。進而明確，於切斷部13附近之自發回捲性黏著膜之貼合部存在滲水部位14。

【符號說明】

- 1 膜
- 2 熱收縮膜
- 3 接著劑層
- 4 剛性膜
- 5 黏著膜
- 6 黏著劑層
- 7 被加工物
- 8 雙面膜
- 10 接觸點



11	支持板
12	支持板
13	切斷部
14	滲水部位
15	氣泡
A	步驟
B	步驟
F	力
L	長度
L	直徑
L'	直徑
P	分隔層
r	外徑
θ	剝離角度

申請專利範圍

1. 一種自發回捲性黏著膜，其係包含含有熱收縮膜之多層基材、黏著劑層及分隔層之黏著膜，且分隔層剝離後之黏著劑層面之算術平均粗糙度Ra為1.0 μm 以下。
2. 如請求項1之自發回捲性黏著膜，其中分隔層脫模面之算術平均粗糙度Ra為1.0 μm 以下，並且分隔層剝離力為1.0 N/50 mm以下。
3. 如請求項1之自發回捲性黏著膜，其中熱收縮膜於70～180℃之範圍之特定溫度下的主收縮方向之收縮率為30～90%。
4. 如請求項1之自發回捲性黏著膜，其中該多層基材包含剛性膜，且該剛性膜於80℃下之楊氏模數與厚度之乘積為 3.0×10^5 N/m以下。
5. 如請求項4之自發回捲性黏著膜，其中熱收縮膜於70～180℃之範圍之特定溫度下的主收縮方向之收縮率為30～90%，並且剛性膜於80℃下之楊氏模數與厚度之乘積為 3.0×10^5 N/m以下。
6. 如請求項1至5中任一項之自發回捲性黏著膜，其係依序積層熱收縮膜、接著劑層、剛性膜、黏著劑層、及分隔層而成。
7. 如請求項1至5中任一項之自發回捲性黏著膜，其係藉由在分隔層上設置黏著劑層後將其貼合於多層基材上而獲得。
8. 如請求項1至5中任一項之自發回捲性黏著膜，其於剛性膜與黏著劑層之間設置有有機塗層。
9. 如請求項1至5中任一項之自發回捲性黏著膜，其中黏著劑層為能量射線硬化型或感壓型。
10. 如請求項1至5中任一項之自發回捲性黏著膜，其中熱收縮膜層與上述剛性膜層之剝離所需之剝離力(180°撕拉剝離，拉伸速度

300 mm/min)於70℃下為2.0 N/10 mm以上。

11. 一種被切斷體之加工方法，其係將如請求項1至5中任一項之自發回捲性黏著膜貼附於被切斷體上，

並將上述被切斷體切斷成小片，對該自發回捲性黏著膜進行加熱使其回捲而自該被切斷體上剝離。

12. 如請求項11之加工方法，其中被切斷體為半導體晶圓或光學元件保護用構件。

圖式

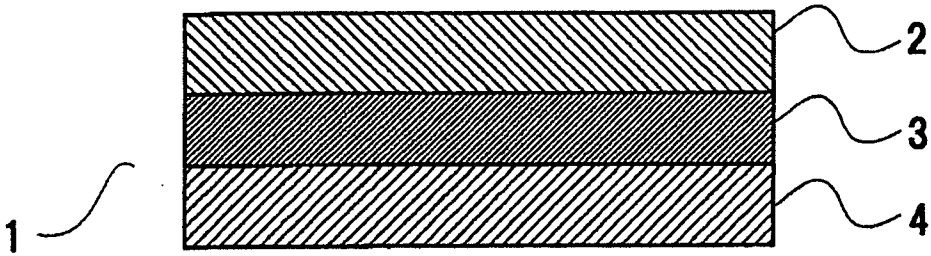


圖1

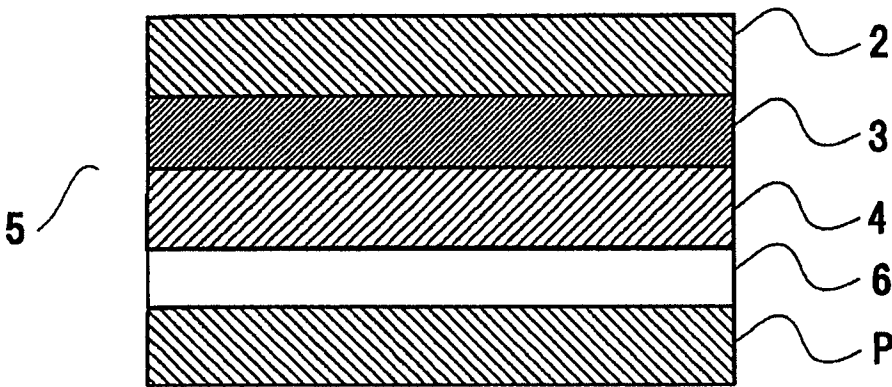


圖2

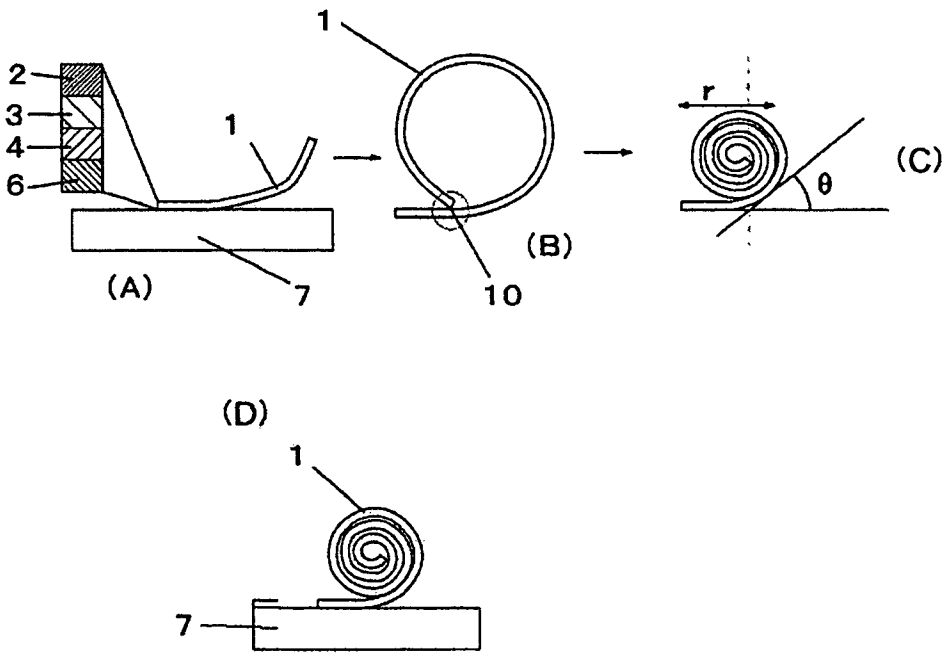


圖3

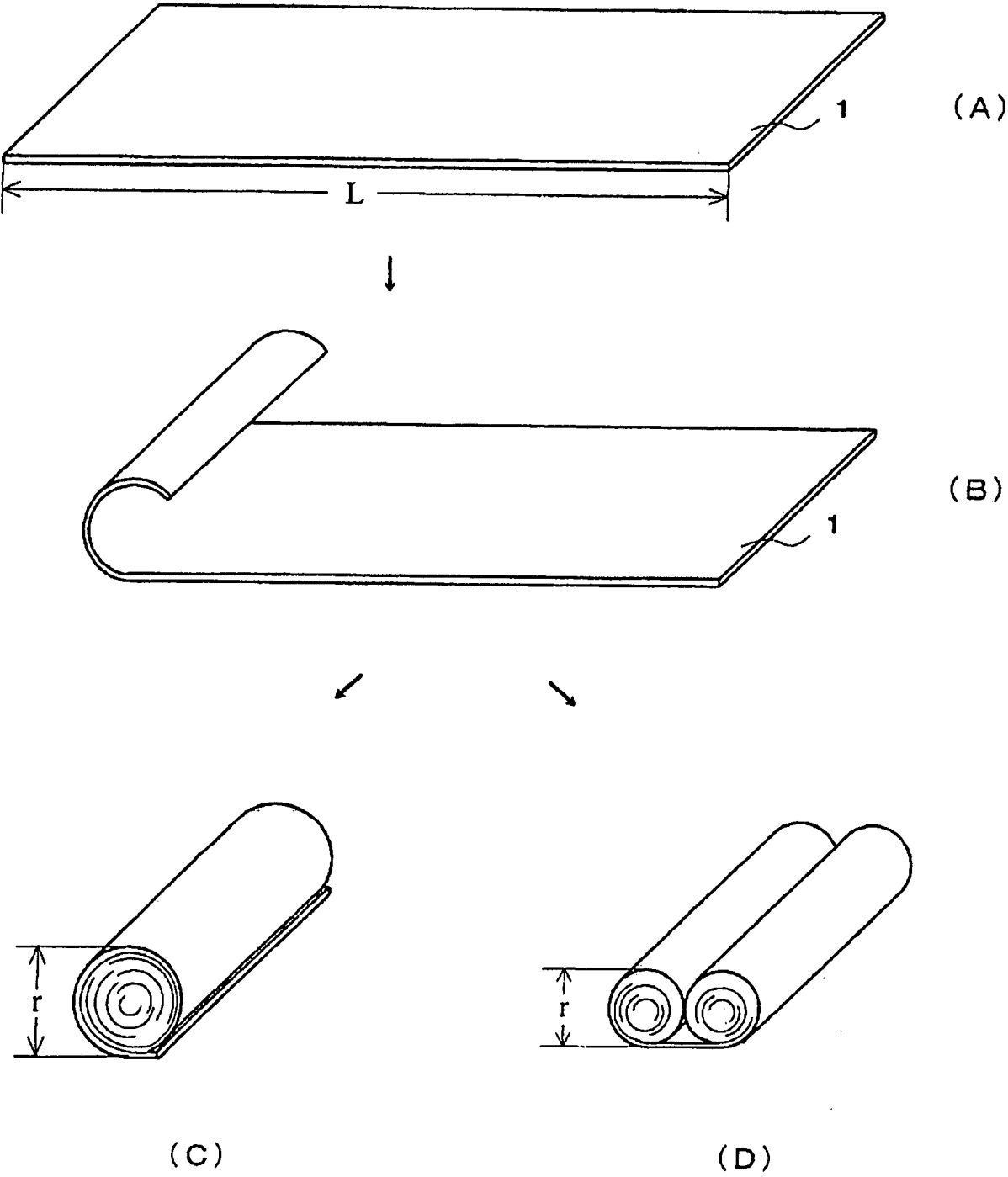


圖4



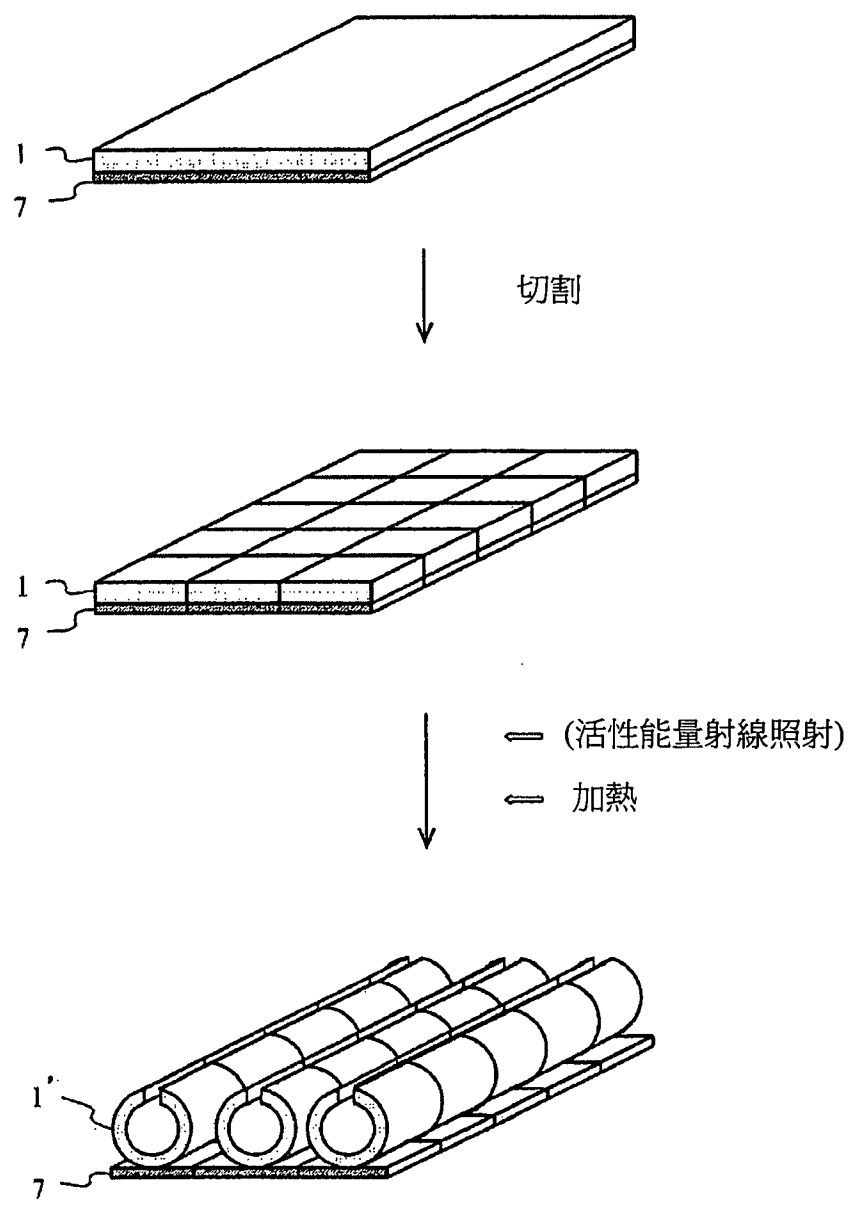


圖5

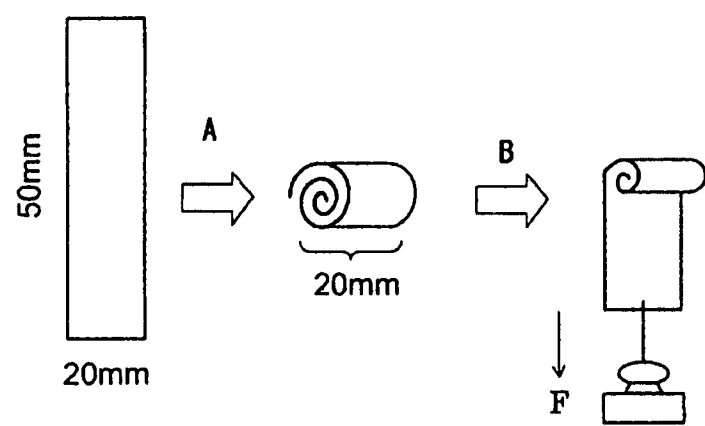


圖6

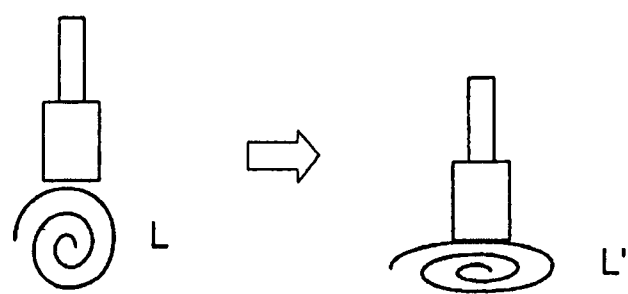


圖7

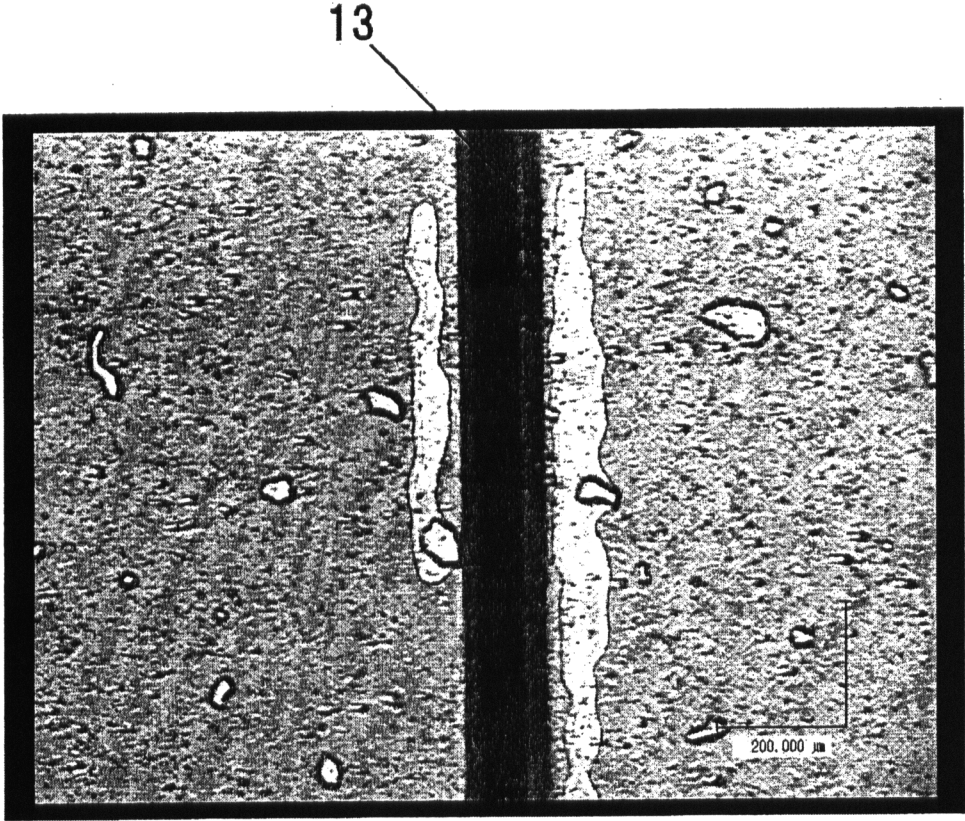


圖8

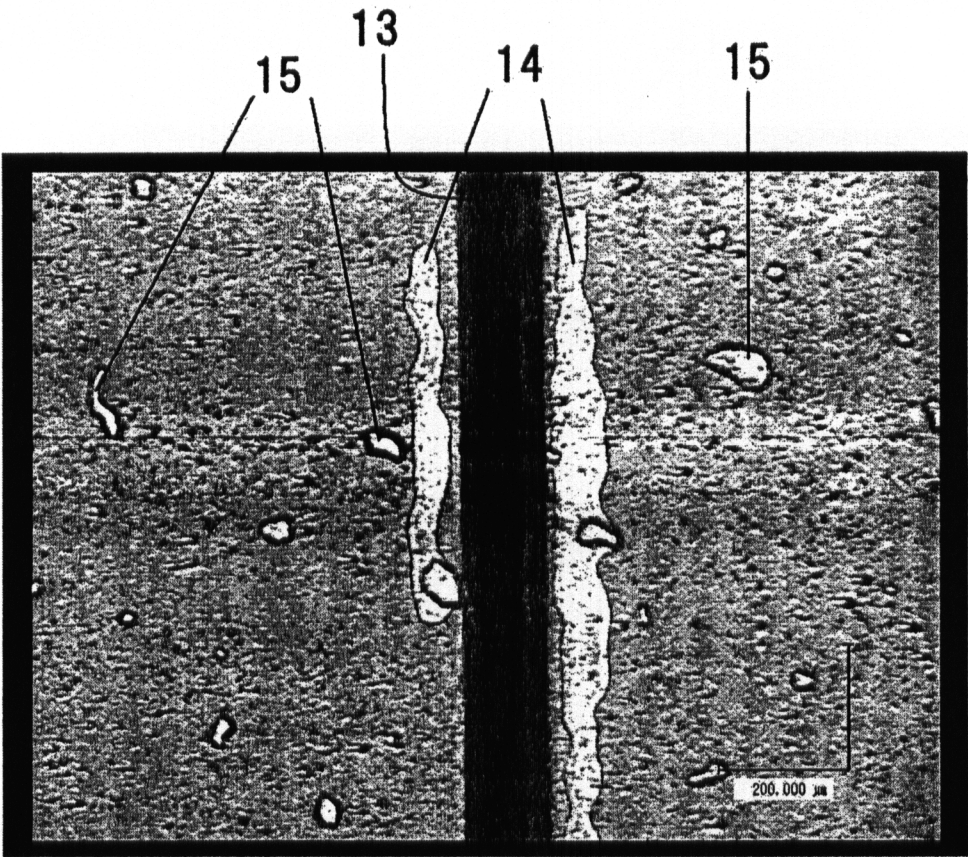


圖9