

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5778721号
(P5778721)

(45) 発行日 平成27年9月16日(2015.9.16)

(24) 登録日 平成27年7月17日(2015.7.17)

(51) Int.Cl.		F I	
C09J 7/02	(2006.01)	C09J 7/02	Z
C09J 11/06	(2006.01)	C09J 11/06	
C09J 133/08	(2006.01)	C09J 133/08	
C09J 201/00	(2006.01)	C09J 201/00	
H01L 21/301	(2006.01)	H01L 21/78	M

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-151139 (P2013-151139)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成25年7月19日(2013.7.19)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2015-21081 (P2015-21081A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成27年2月2日(2015.2.2)	(74) 代理人	100122954
審査請求日	平成26年1月6日(2014.1.6)		弁理士 長谷部 善太郎
早期審査対象出願		(74) 代理人	100162396
			弁理士 山田 泰之
		(72) 発明者	北山 和寛
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱剥離型粘着テープ及び電子部品の切断方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル系粘着剤を含有する熱膨張性粘着剤層が形成された熱剥離型粘着テープであって、該熱膨張性粘着剤層はテルペンフェノール系樹脂及び/又はロジンフェノール系樹脂であり、かつ水酸基価が45～100mg KOH/gである粘着付与樹脂を含有し、熱膨張性粘着剤層の式1で示されるブロータック値の変化率が19.0%以下であり、

$$W = |(B_0 - B) / B_0 \times 100| \quad (式1)$$

(式1中、Wはブロータック値の変化率、B₀は熱剥離型粘着テープのブロータック値、Bは0で1週間保存後のブロータック値である。)

23でポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み:25μm)に貼着させた後に23の雰囲気下で30分間放置した際の23における熱膨張性粘着剤層の粘着力(剥離角度:180°、引張速度:300mm/min)が2.5N/20mm以上である熱剥離型粘着テープ。

【請求項2】

粘着付与樹脂の配合量が、熱膨張性粘着剤層を形成するベースポリマー100重量部に對して、10～50重量部である請求項1に記載の熱剥離型粘着テープ。

【請求項3】

0で1週間保存後の全光線透過率の減少率が2%以下である請求項1又は2に記載の熱剥離型粘着テープ。

【請求項4】

- 熱膨張性粘着剤層が架橋剤を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープ。
- 【請求項 5】
 基材の少なくとも片側に直接熱膨張性粘着剤層が形成されてなる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープ。
- 【請求項 6】
 基材の少なくとも片側にゴム状有機弾性層を介して熱膨張性粘着剤層が形成されてなる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープ。
- 【請求項 7】
 ゴム状有機弾性層の厚みが $3 \sim 200 \mu\text{m}$ である請求項 6 に記載の熱剥離型粘着テープ 10
- 【請求項 8】
 電子部品の切断時に用いられる、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープ。
- 【請求項 9】
 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープを利用した、電子部品の切断方法。
- 【発明の詳細な説明】
- 【技術分野】
- 【0001】 20
 本発明は電子部品等の加工時に該電子部品を固定するための熱剥離型粘着テープに関する。
- 【背景技術】
- 【0002】
 半導体などでは、ウエハの大口径化 (450mm)、薄型化 ($100 \mu\text{m}$ 以下) が進んでおり、また LED などの取り扱いに注意を要する化合物半導体の需要が大幅に増大している。
- また、電子部品の加工には、加工時には確実に固定でき、加工後においては加熱されて粘着力が消失して、簡単に被加工体を剥がすことができる熱剥離型粘着シートを使用することが広く行われている。 30
- 近年、電子部品は小型化や精密化が進展しており、これまで以上に加工精度が要求されている。例えば、セラミックコンデンサでは $1005 (1 \text{mm} \times 0.5 \text{mm})$ から $0603 (0.6 \text{mm} \times 0.3 \text{mm})$ 、 $0402 (0.4 \text{mm} \times 0.2 \text{mm})$ サイズへと小型化している。
- それに伴い、特に切断工程においてチップ飛びが多く発生して、これが歩留まり低下の原因となっている。チップ飛びの原因としては切断時の振動等が挙げられ、このような環境下においてもチップを確実に保持できる粘着シートが要求されている。
- 【0003】
 また、グリーンシートの加工時等において、粘着付与樹脂を粘着剤に添加し粘着力を上昇させ、被加工体の粘着剤への保持性を上げる方法がある。そこで、この方法により粘着付与樹脂添加により粘着力を増大させて、チップ飛び抑制を図った。しかし、チップ飛び頻度はわずかに減少するものの、飛躍的改善にはつながらなかった。さらに粘着付与樹脂を添加して、粘着力を増大させると、チップを剥離する際、粘着剤層には十分に強い粘着力が残存することにより、剥離が困難になる結果となった。 40
- 【0004】
 このような現象を解消するため、熱膨張性ではない剥離性の仮固定シートを使用してグリーンシートを切断する手段は特許文献 1 に記載されているように公知であり、また、熱膨張性微小球と層状珪酸塩を含有する熱膨張性粘着剤層を設けてなる熱剥離型粘着シートも特許文献 2 に記載されているように公知である。
- しかしながら、これらの公知の手段は、プローブタック値の変化率を特定の範囲とした 50

ものではなく、また粘着剤自体が加熱時のチップの保持特性を良好にしたものではない。また、半導体分野においては、LEDなどの化合物半導体の需要が急速に伸びている。しかし、化合物半導体は、少しの衝撃で破損しやすく、ウエハを薄層化する際のバックグラインドやチップ化する際のダイシング工程などの、加工の際は細心の注意が必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2012-52038号公報

【特許文献2】特開2008-266455号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明はチップの切断工程において、切断後においても十分にチップを固定できるような粘着テープであり、そして切断時のチップ飛び等を防止して、チップの切断時の歩留まりを向上させることを解決すべき課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

1. 熱膨張性粘着剤層が形成された熱剥離型粘着テープであって、熱膨張性粘着剤層の式1で示されるプローブタック値の変化率が19.0%以下である熱剥離型粘着テープ。

$$W = |(B_0 - B) / B_0 \times 100| \quad (\text{式1})$$

2. 23 でポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み：25 μm）に貼着させた後に23 の雰囲気下で30分間放置した際の23 における熱膨張性粘着剤層の粘着力（剥離角度：180°、引張速度：300 mm/min）が2.5 N/20 mm以上である1記載の熱剥離型粘着テープ。

3. 熱膨張性粘着剤層を構成する粘着剤がアクリル系粘着剤である1又は2に記載の熱剥離型粘着テープ。

4. 熱膨張性粘着剤層が粘着付与樹脂を含有する1～3のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープ。

5. 該粘着付与樹脂がテルペンフェノール系及びノ又はロジンフェノール系樹脂である4記載の熱剥離型粘着テープ。

6. 0 で1週間保存後の全光線透過率の減少率が2%以下である1～5のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープ。

7. 熱膨張性粘着剤層が架橋剤を含む1～6のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープ。

8. 基材の少なくとも片側に直接熱膨張性粘着剤層が形成されてなる1～7のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープ。

9. 基材の少なくとも片側にゴム状有機弾性層を介して熱膨張性粘着剤層が形成されてなる1～8のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープ。

10. ゴム状有機弾性層の厚みが3～200 μmである9に記載の熱剥離型粘着テープ。

11. 電子部品の切断時に用いられる、1～10のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープ。

12. 1～11のいずれかに記載の熱剥離型粘着テープを利用した、電子部品の切断方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、特定のプローブタック変化率を有する粘着剤からなる粘着剤層を備えた粘着テープとすることにより、チップの切断工程において、切断された個片であるチップが飛ぶことなく、該粘着テープの粘着剤層表面に固定されているという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の熱剥離型粘着テープ

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明者らは上記の課題を解決するために詳細に検討したところ、熱膨張性粘着剤層にわずかな粘着付与樹脂を添加して特定のプローブタック値の変化率とするだけで、チップ飛びの抑制に極めて効果のあるものが存在することを見出した。加えて、チップ飛びは粘着付与樹脂の種類によって大きく変化することもわかった。

このような現象が生じるのは、粘着剤と粘着付与樹脂との相溶性によって生じるものと考えられる。

【0011】

図1に本発明に用いる熱剥離型粘着テープの一例を示す。

10

この例において、1が支持基材、2が熱膨張性粘着剤層、3が平滑な剥離可能なフィルム（セパレータ）である。ここで、本発明では2の熱膨張性粘着剤層を有することが必須であり、1、3は任意選択して設置されるものであり、あってもなくてもよい。以下に本発明の熱剥離型粘着テープについて説明する。

【0012】

（基材）

基材は、本発明において、熱剥離型粘着テープの支持母体として用いられ得る。基材としては、例えば、プラスチックのフィルムやシートなどのプラスチック系基材、不織布、金属箔、紙、布、ゴムシートなどのゴム系基材、発泡シートなどの発泡体や、これらの積層体（特に、プラスチック系基材と他の基材との積層体や、プラスチックフィルム（又はシート）同士の積層体など）等の適宜な薄葉体を用いることができる。

20

また、本発明において基材を有しない熱剥離型粘着テープとすることができる。

【0013】

（プラスチック系基材）

基材としては、特にプラスチックのフィルムやシートなどのプラスチック系基材を好適に用いることができる。特に限定されないが、一般にはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等のポリエステルフィルム、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）等の - オレフィンモノマー成分とするオレフィン系樹脂、ポリアミド（ナイロン）、全芳香族ポリアミド（アラミド）等のアミド系樹脂、ポリイミド（PI）フィルム、ポリ塩化ビニル（PVC）フィルム、ポリフェニレンサルファイド（PPS）フィルム、フッ素フィルム、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）フィルムなどがあげられる。これらの素材は単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

30

【0014】

具体的には、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムとしては、東レ(株)「ルミラー」、帝人デュポンフィルム(株)「テイジンテトロンフィルム」「メリネックス」、三菱樹脂(株)「ダイアホイル」など、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムとしては、帝人デュポンフィルム(株)「テオネックス」など、ポリイミド（PI）フィルムとしては、東レデュポン(株)「カプトン」、(株)カネカ「アピカル」、宇部興産(株)「ユーピレックス」など、ポリプロピレン（PP）フィルムとしては、東レ(株)「トレファン」、サン・トックス(株)「サントックス」、東洋紡績(株)「パイレンフィルム」など、ポリ塩化ビニル（PVC）フィルムとしては、三菱樹脂(株)「アルトロン」、アキレス(株)「アキレスタイプC+」など、ポリエチレン（PE）フィルムとしては大倉工業(株)「NSO」など、ポリフェニレンサルファイド（PPS）フィルムとしては、東レ(株)「トレリナ」など、フッ素フィルムとしては、東レ(株)「トヨフロン」、デュポン(株)「テドラーフィルム」などがあげられる。なお、基材として、プラスチック系基材が用いられている場合は、延伸処理等により伸び率などの変形性を制御していてもよい。

40

【0015】

（不織布）

50

不織布としては、耐熱性を有する天然繊維による不織布を好適に用いることができ、中でもマニラ麻を含む不織布が好適である。また合成樹脂不織布としては、例えば、ポリプロピレン樹脂不織布、ポリエチレン樹脂不織布、エステル系樹脂不織布などが挙げられる。

【0016】

(金属箔)

金属箔としては、特に限定されず、銅箔、ステンレス箔、アルミニウム箔などの一般的な金属箔の他、厚みを有する銀、鉄、ニッケルとクロムとの合金等、各種材質からなるものを用いることができる。

【0017】

(紙)

紙としては、特に限定されないが、一般に、和紙、クラフト紙、グラシン紙、上質紙、合成紙、トップコート紙などを用いることができる。

【0018】

基材の厚さは、強度や柔軟性、使用目的などに応じて適宜に選択でき、例えば、一般的には1000 μ m以下(例えば、1~1000 μ m)、好ましくは1~500 μ m、さらに好ましくは3~300 μ m、特に好ましくは5~250 μ m程度であるが、これらに限定されない。なお、基材は単層の形態を有していてもよく、積層された形態を有していてもよい。

【0019】

基材の表面は、熱膨張性粘着剤層3などとの密着性を高めるため、慣用の表面処理、例えば、コロナ処理、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理等の化学的又は物理的方法による酸化処理等が施されていてもよく、下塗り剤によるコーティング処理等が施されていてもよい。

【0020】

(熱膨張性粘着剤層)

熱膨張性粘着剤層2は、粘着性を有する粘着剤を含有し、さらに熱膨張性を付与するための熱膨張性微小球を含んでいても良い。熱膨張性微小球を含有させた場合には、粘着シートを被着体に貼着した後、任意のときに熱膨張性粘着剤層2を加熱して、該熱膨張性微小球を発泡及び/又は膨張処理することにより、熱膨張性粘着剤層2と被着体との接着面積を減少させて、粘着シートを容易に剥離することができる。

その熱膨張性粘着剤層2の厚みは、3~300 μ m、好ましくは5~150 μ m、さらに好ましくは10~100 μ m程度である。

なお、加熱処理前の適度な接着力と加熱処理後の接着力の低下性のバランスの点から、より好ましい粘着剤は、動的弾性率が25 から150 において5kPa~1MPaの範囲にあるポリマーをベースとした感圧粘着剤である。

【0021】

熱膨張性粘着剤層2を構成する粘着剤としては、加熱時に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ようなものが好ましい。そのような粘着剤として、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、スチレン-ジエンブロック共重合体系粘着剤、これらの粘着剤に融点が約200 以下の熱溶融性樹脂を配合したクリ-ブ特性改良型粘着剤、放射線硬化型粘着剤などの、公知の粘着剤の中から適宜選択し、1種又は2種以上組み合わせ用いることができる(例えば、特開昭56-61468号公報、特開昭63-17981号公報等参照)。

【0022】

なかでも粘着剤としては、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤を好適に用いることができ、特にアクリル系粘着剤が好適である。アクリル系粘着剤としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種又は2種以上を単量体成分として用いたアクリル系重合体(単重合体又は共重合体)をベースポリマーとするアクリル系粘着剤が挙げられる。前記アク

10

20

30

40

50

リル系粘着剤における(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(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)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシルなどのアルキル基の炭素数が1~20の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル等を挙げることができる。なお、本明細書において「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」及び/又は「メタクリル」を意味する。前記の中でも、アルキル基の炭素数が4~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルがより好ましい。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、アクリル系粘着剤を構成するモノマー成分全量(100重量%)に対して、50~100重量%が好ましく、より好ましくは70~100重量%である。

【0023】

なお、前記アクリル系重合体は、凝集力、耐熱性、架橋性などの改質を目的として、必要に応じて、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体成分に対応する単位を含んでいてもよい。このような単量体成分として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物モノマー；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(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、(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、(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、(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などのヒドロキシル基含有モノマー；スチレンスルホン酸、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、(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、(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；(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-ブチル(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-メチロールプロパン(メタ)アクリルアミドなどの(N-置換)アミド系モノマー；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(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などの(メタ)アクリル酸アミノアルキル系モノマー；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチルなどの(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、N-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系モノマー；N-メチルイタコンイミド、N-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミド、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、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などの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、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などのスクシンイミド系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、N-ビニルピロリドン、メチルビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリン、N-ビニルカルボン酸アミド類、スチレン、-メチルスチレン、N-ビニルカプロラクタムなどのビニル系モノ

10

20

30

40

50

ノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノアクリレートモノマー；（メタ）アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有アクリル樹脂系モノマー；（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、（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、（メタ）アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールなどの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、フッ素（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレートなどの複素環、ハロゲン原子、ケイ素原子などを有するアクリル酸エステル系モノマー；ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、（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、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、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、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、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなどの多官能モノマー；イソプレン、ブタジエン、イソブチレンなどのオレフィン系モノマー；ビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー等が挙げられる。これらの単量体成分は1種又は2種以上使用できる。上記単量体成分の中でも、凝集力や架橋性を向上させる観点からヒドロキシル基含有モノマー又はカルボキシル基含有モノマーが好ましく、より好ましくは（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル又はアクリル酸である。上記のヒドロキシル基含有モノマーの含有量は、アクリル系重合体を構成するモノマー成分全量（100重量%）に対して、10重量%未満が好ましく、より好ましくは8重量%以下であり、特に好ましくは5重量%以下である。カルボキシル基含有モノマーの含有量は、アクリル系粘着剤を構成するモノマー成分全量（100重量%）に対して、20重量%未満が好ましく、より好ましくは5重量%以下である。

10

20

【0024】

なお、ゴム系粘着剤としては、天然ゴムや各種の合成ゴム〔例えば、ポリイソブレンゴム、スチレン・ブタジエン（S B）ゴム、スチレン・イソブレン（S I）ゴム、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体（S I S）ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体（S B S）ゴム、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体（S E B S）ゴム、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体（S E P S）ゴム、スチレン・エチレン・プロピレンブロック共重合体（S E P）ゴム、再生ゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレンや、これらの変性体などをベースポリマーとしたゴム系粘着剤が挙げられる。

30

【0025】

なお、熱膨張性粘着剤層2には前記粘着剤に加えて、架橋剤、粘着付与樹脂、顔料、染料、充填剤、老化防止剤、導電剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、剥離調整剤、軟化剤、界面活性剤、難燃剤、酸化防止剤等の適宜な添加剤を含んでいてもよい。

【0026】

（架橋剤）

架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、メラミン系架橋剤、過氧化物系架橋剤の他、尿素系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、アミン系架橋剤などが挙げられ、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤を好適に用いることができる。

40

【0027】

（イソシアネート系架橋剤）

前記イソシアネート系架橋剤としては、具体的には、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの低級脂肪族ポリイソシアネート類、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート類、2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート

50

類、トリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネート3量体付加物(商品名コロネートL、日本ポリウレタン工業株式会社製)、トリメチロールプロパン/ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物(商品名コロネートHL、日本ポリウレタン工業株式会社製)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体(商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製)などのイソシアネート付加物などを例示することができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

イソシアネート系架橋剤の配合量は、コントロールする粘着力に応じて適宜に決定してよい。一般には、ベースポリマー100重量部あたり0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部配合される。

【0028】

(エポキシ系架橋剤)

前記エポキシ系架橋剤としては、例えば、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、1,3-ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン(製品名「テトラッドC」三菱ガス化学(株)製)、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル(製品名「エポライト1600」共栄社化学(株)製)、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(製品名「エポライト1500NP」共栄社化学(株)製)、エチレングリコールジグリシジルエーテル(製品名「エポライト40E」共栄社化学(株)製)、プロピレングリコールジグリシジルエーテル(製品名「エポライト70P」共栄社化学(株)製)、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(製品名「エピオールE-400」日本油脂(株)製)、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(製品名「エピオールP-200」日本油脂(株)製)、ソルビトールポリグリシジルエーテル(製品名「デナコールEX-611」ナガセケムテックス(株)製)、グリセロールポリグリシジルエーテル(製品名「デナコールEX-314」ナガセケムテックス(株)製)、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(製品名「デナコールEX-512」ナガセケムテックス(株)製)、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルスエステル、o-フタル酸ジグリシジルスエステル、トリグリシジル-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノール-S-ジグリシジルエーテルの他、分子内にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ系樹脂などが挙げられる。これらの架橋剤は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

エポキシ系架橋剤の配合量は、粘着力をコントロールするのに応じて適宜に決定してよい。一般には、ベースポリマー100重量部あたり0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部配合される。

【0029】

(可塑剤)

本発明において使用する可塑剤は特に限定されないが、例えば、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、アジピン酸系可塑剤などを用いることができ、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸エステル系可塑剤を好適に用いることができる。可塑剤は単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

具体的には、トリメリット酸エステル系可塑剤としては、例えば、トリメリット酸トリ(n-オクチル)、トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)、トリメリット酸トリイソオクチル、トリメリット酸トリイソノニル、トリメリット酸トリイソデシル等のトリメリット酸トリアルキルエステルなどが挙げられる。また、ピロメリット酸エステル系可塑剤としては、例えば、ピロメリット酸テトラ(n-オクチル)、ピロメリット酸テトラ(2-エチルヘキシル)等のピロメリット酸テトリアルキルエステルなどが挙げられる。可塑剤の配合量は、目的に応じて適宜に決定されるが、ベースポリマー100重量部あたり1~20重量部、好ましくは1~5重量部配合される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

(粘着付与樹脂)

粘着付与樹脂を選択する際には、粘着剤と相溶性が悪いものではなく、相溶性に優れるものを選択する必要がある。

粘着剤に対して相溶性が悪い粘着付与樹脂を配合すると、粘着剤中には粘着剤と粘着付与樹脂が相溶してなる相溶部分だけでなく、粘着剤と粘着付与樹脂が分離してなる非相溶の部分ができる。すなわち、粘着剤表面には局所的にガラス転移温度 (T g) が高い粘着付与樹脂のドメインが生じ、部分的に粘着力が低い表面が生じることになる。

そのため、粘着力が低い粘着付与樹脂のドメイン部分が露出してなる表面では、被加工体の微小部材は弱い粘着力により粘着剤層表面に接着されるので、ダイシングなどの加工の際に振動により剥離しやすくなっている。この傾向は、特に切断後の被加工体が小さくなればなるほど、被加工体の大きさに対する該粘着付与樹脂のドメイン部分の大きくなるので顕著となる。

このため、単にいくら粘着付与樹脂を増やして粘着力を向上させても、その粘着付与樹脂が粘着剤に対して相溶性が良くなければ、その粘着力は粘着剤面全体の平均値ともいうべき物性であるため、粘着剤層表面をマイクロでみたときの面内物性のばらつきに起因するチップ飛びは解消できない。

【 0 0 3 1 】

本発明において使用する粘着付与樹脂としては、ロジン由来のロジン樹脂類、ピネンなどのテルペンから誘導されたテルペン樹脂類、石油留分由来の脂肪族系炭化水素樹脂や芳香族炭化水素樹脂などが使用可能ではあるが、ロジンフェノールやテルペンフェノールなどのフェノール基を共重合した、テルペンフェノール系樹脂やロジンフェノール系樹脂の粘着付与樹脂が好ましい。ロジンフェノールや、特にテルペンフェノールの分子構造は、立体的に込み合っており、フェノール基のもつ水酸基とアクリル粘着剤中のエステル基が相互作用しやすいため相溶性が向上する。

具体的に使用可能な粘着付与樹脂は、テルペンフェノール系樹脂としてはヤスハラケミカル(株)製 Y S ポリスター S 1 4 5 や、荒川化学(株)製タマノル 9 0 1 があげられ、ロジンフェノール系樹脂としては、住友ベークライト製スミライトレジン P R - 1 2 6 0 3 があげられる。

一方、ロジンエステル系樹脂では、その構造に含まれるエステル基とアクリル粘着剤中のエステル基の分子間相互作用による相溶が期待されるが、ロジンエステル系樹脂の組成物は脂環構造を有しているため、テルペンフェノール樹脂などと比較して立体的に込み合っており、官能基による相互作用の影響は低くなる。

また、粘着剤と樹脂の相溶性の指標として水酸基価や酸価を用いることができる。水酸基の高い樹脂では、水酸基とアクリル粘着剤中のエステル基との相互作用が期待され、また酸価が高い樹脂では、その構造中にカルボキシル基を含む割合が高くなり、アクリル粘着剤中のエステル基と分子間相互作用できるため、結果として相溶性が向上する。立体的に込み合った構造をもつロジンエステル系樹脂でも酸価あるいは水酸基価が高ければ、アクリル粘着剤中のエステル基と分子間相互作用できる確率が高まるため、相溶性は向上する。例えば、ロジンエステル系樹脂の荒川化学(株)製スーパーエステル A 1 1 5 が使用可能である。相溶性の向上が期待される水酸基価の数値としては、45以上、より好ましくは70以上であり、または酸価の数値としては15以上、より好ましくは40以上である。

また、粘着付与樹脂の配合量は、一般的には熱膨張性粘着剤層を形成するベースポリマー100重量部に対して、5~100重量部、好ましくは10~50重量部である。

【 0 0 3 2 】

(熱膨張性微小球)

熱膨張性微小球は特に制限されず、公知の熱膨張性微小球から適宜選択することができる。単独又は2種以上組み合わせで使用することができる。熱膨張性微小球としては、例えば、プロパン、プロピレン、ブテン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオ

10

20

30

40

50

ペンタン、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル、メタンのハロゲン化物、テトラアルキルシランの如き低沸点液体、加熱により熱分解してガス状になるアゾジカルボンアミドなど加熱により容易にガス化して膨張する物質を、弾性を有する殻内に内包させた微小球であればよい。

【 0 0 3 3 】

尚、熱膨張性微小球を形成する殻形成物質としては、例えばラジカル重合可能な単量体の重合体により構成される。単量体の例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリルの如きニトリル単量体；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸の如きカルボン酸単量体；塩化ビニリデン；酢酸ビニル；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、 t -ブチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、 α -カルボキシエチルアクリレートの如き（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンの如きスチレンモノマー；アクリルアミド、置換アクリルアミド、メタクリルアミド、置換メタクリルアミドの如きアミド単量体またはこれらの任意の混合物等が例示されるが、本発明において熱溶融性物質や熱膨張で破壊する物質などからなっていればよい。

10

【 0 0 3 4 】

また殻形成物質は1種類以上の物質による共重合によって製造されてもよく、例えば塩化ビニリデン-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリロニトリル-メタクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-メタクリロニトリル-イタコン酸共重合体などが挙げられる。

20

熱膨張性微小球は、慣用の方法、例えば、コアセルベーション法、界面重合法などにより製造できる。

【 0 0 3 5 】

このような熱膨張性微小球として、例えば、松本油脂製薬（株）製「マツモトマイクロスフェア」（製品名 F-30、F-36LV、F-50、F-65、FN-100SS、FN-180SS、F-190D、F-260D、F-2800D）、日本ファイライト（株）製「エクспанセル」（製品名 053-40、031-40、920-40、909-80、930-120）、呉羽化学工業（株）製「ダイフォーム」（製品名 H750、H850、H1100、S2320D、S2640D、M330、M430、M520）、積水化学工業（株）製「アドバンセル」（製品名 EML101、EMH204、EHM301、EHM302、EHM303、EM304、EHM401、EM403、EM501）などの市販品もある。

30

【 0 0 3 6 】

また、本発明では、熱膨張性微小球として、前記以外のものも用いることができる。このような熱膨張性微小球として、種々の無機系発泡剤や有機系発泡剤などがあげられる。無機系発泡剤の代表的な例としては、例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水酸化ホウ素ナトリウム、各種アジド類などが挙げられる。また、有機系発泡剤の代表的な例としては、例えば、水；トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタンなどの塩フッ化アルカン系化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ系化合物；パラトルエンスルホニルヒドラジド、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド、4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、アリルビス（スルホニルヒドラジド）などのヒドラジン系化合物； p -トルイレンスルホニルセミカルバジド、4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルセミカルバジド）などのセミカルバジド系化合物；5-モルホルル-1,2,3,4-チアトリアゾールなどのトリアゾール系化合物； N,N' -ジニトロソペンタメチレンテトラミン、 N,N' -ジメチル- N,N' -ジニトロソテレフタルアミドなどの N -ニトロソ系化合物などが挙げられる。

40

50

【 0 0 3 7 】

熱膨張性微小球としては、加熱処理により粘着層の接着力を効率よく低下させるため、体積膨張率が5倍以上、なかでも7倍以上、特に10倍以上となるまで破裂しない適度な強度を有する熱膨張性微小球が好ましい。

熱膨張性微小球の配合量は、粘着層の膨張倍率や接着力の低下性などに応じて適宜設定しうるが、一般には熱膨張性粘着剤層2を形成するベースポリマー100重量部に対して、例えば1～150重量部、好ましくは10～130重量部、さらに好ましくは25～100重量部である。

【 0 0 3 8 】

熱膨張性粘着剤層2は、例えば、必要に応じて溶媒を用いて粘着剤、熱膨張性微小球を含むコーティング液を調製し、これを支持基材1又は予め支持基材1上に形成した下記に示すゴム状有機弾性層上に塗布する方式、適当なセパレータ(剥離紙など)上に前記コーティング液を塗布して熱膨張性粘着剤層を形成し、これを支持基材1又は該ゴム状有機弾性層上に転写(移着)する方法など、慣用の方法により形成できる。このとき、熱膨張性粘着剤層2は単層、複層の何れであってもよい。

粘着シートを被着体より容易に剥離できるようにするための加熱処理条件は、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や加熱方法等の条件により決められるが、一般的な条件は100～250℃、1～90秒間(ホットプレートなど)または5～15分間(熱風乾燥機など)である。

【 0 0 3 9 】

(ゴム状有機弾性層)

熱剥離型粘着シートの変形性の付与や加熱後の剥離性の向上などの点より、基材と熱膨張性粘着剤層2との間にゴム状有機弾性層が設けられているが、ゴム状有機弾性層は、必要に応じて設けられる層であり、必ずしも設けられていなくてもよい。このように、ゴム状有機弾性層を設けることにより、熱剥離型粘着シートを、熱膨張性粘着剤層2を利用して被着体(被加工品など)に接着させる際に、前記熱剥離型粘着シートにおける熱膨張性粘着剤層2の表面を被着体の表面形状に良好に追従させて、接着面積を大きくすることができ、また、前記熱剥離型粘着シートを被着体から加熱剥離させる際に、熱膨張性粘着剤層2の加熱膨張を高度に(精度よく)コントロールし、熱膨張性粘着剤層2を厚さ方向へ優先的に且つ均一に膨張させることができる。

すなわち、ゴム状有機弾性層は、熱剥離型粘着シートを被着体に接着させる際にその表面が被着体の表面形状に追従して大きい接着面積を提供する働きと、熱剥離型粘着シートより被着体を剥離するために熱膨張性粘着剤層2を加熱して発泡及び/又は膨張させる際に熱剥離型粘着シートの面方向における発泡及び/又は膨張の拘束を少なくして熱膨張性粘着剤層2が三次元的構造変化することによるウネリ構造形成を助長する働きをすることができる。

【 0 0 4 0 】

ゴム状有機弾性層は、熱膨張性粘着剤層2の基材側の面に、熱膨張性粘着剤層2に重畳させた形態で設けることが好ましい。なお、ゴム状有機弾性層は、基材と熱膨張性粘着剤層2との間以外にも設けることができる。ゴム状有機弾性層は、基材の片面又は両面に介在させることができる。

【 0 0 4 1 】

ゴム状有機弾性層2には粘着剤層を採用することができ、その材料としては特に制限されず、前記熱膨張性粘着剤層2に例示された粘着剤などを構成材料として好適に用いることができる。前記粘着剤としては、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、スチレン-ジエンブロック共重合体系粘着剤、クリーブ特性改良型粘着剤、放射線硬化型粘着剤などの中から適宜選択することができる。

【 0 0 4 2 】

より具体的には、例えば、天然ゴムや合成ゴムをベースポリマーとするゴム系粘着剤、

10

20

30

40

50

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、ドデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基の如き通例、炭素数が20以下のアルキル基を有するアクリル酸ないしメタクリル酸等のアクリル酸系アルキルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、イコタン酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、スチレン、イソプレン、ブタジエン、イソプチレン、ビニルエーテルなどを主成分とするアクリル系ポリマーをベースポリマーとするアクリル系粘着剤などが挙げられる。

10

【0043】

ゴム状有機弾性層2としては、上記の粘着剤から構成することの他に、天然ゴム、合成ゴム又はゴム弾性を有する合成樹脂により形成することもできる。前記合成樹脂としては、例えば、ニトリル系、ジエン系、アクリル樹脂系などの合成ゴム；ポリオレフィン系、ポリエステル系などの熱可塑性エラストマー；エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、ポリブタジエン、軟質ポリ塩化ビニルなどのゴム弾性を有する合成樹脂などが挙げられる。尚、ポリ塩化ビニルなどのように本質的には硬質系ポリマーであっても、可塑剤や柔軟剤等の配合剤との組み合わせによりゴム弾性を発現させて用いることができる。

【0044】

また、これらの材料からなるゴム状有機弾性層2は、上記の熱膨張性粘着剤層と同様に、前記粘着剤や合成樹脂に、架橋剤、粘着付与樹脂、可塑剤、充填剤、老化防止剤などの適宜な添加剤を配合したものであってもよい。

20

【0045】

ゴム状有機弾性層の形成は、例えば、ゴム状有機弾性層の構成材料を含むコーティング液を基材1上に塗布する方式（コーティング法）、前記ゴム状有機弾性層形成材からなるフィルム、又は予め1層以上からなる熱膨張性粘着剤層2上に前記ゴム状有機弾性層形成材からなる層を形成した積層フィルムを基材1と接着する方式（ドライラミネート法）、支持基材1の構成材料を含む樹脂組成物と前記ゴム状有機弾性層形成材を含む樹脂組成物とを共押し出す方式（共押し出し法）などの適宜な方式で行うことができる。

【0046】

尚、ゴム状有機弾性層は、かかる成分を主体とする発泡フィルム等で形成されていてもよい。発泡は、慣用の方法、例えば、機械的な攪拌による方法、反応生成ガスを利用する方法、発泡剤を使用する方法、可溶性物質を除去する方法、スプレーによる方法、シタックチックフォームを形成する方法、焼結法などにより行うことができる。ゴム状有機弾性層は単層であってもよく、2以上の層で構成してもよい。

30

【0047】

このようなゴム状有機弾性層の厚さは、3~200 μm 、好ましくは5~100 μm である。3~200 μm の範囲であれば、薄過ぎることなく、熱剥離型粘着シートが被着体の表面形状に追従して大きい接着面積を提供する働きと、熱膨張性粘着剤層2が三次元的構造変化することによるウネリ構造形成を助長する働きを発現することができる。また、必要以上に厚くないので発泡後にゴム状有機弾性層で凝集破壊が起こることもない。

40

【0048】

（接着剤層）

本発明の熱剥離型粘着テープにおいて、基材の一方の面に熱膨張性微小球を含有する熱剥離粘着剤層を設けた場合には、基剤の他方の面には、例えば、少なくとも被切断物の切断等の固定すべき対象物を固定させる間、被切断物を固定させるために、別に用意した基剤に熱剥離型粘着テープを固定させるための接着剤層を設けることができる。

このときの接着剤層も例えば切断等の加工において発生する熱や振動等の刺激に対して安定であることが必要である。

その接着剤層としては、例えば上記粘着剤に使用した樹脂を基剤としたものを使用する

50

ことができる。

【0049】

(セパレータ)

熱膨張性粘着剤層2などの表面(粘着面)の保護材として、セパレータが用いられているが、セパレータは、必要に応じて用いることができ、必ずしも用いられていなくてもよい。セパレータとしては、両面が離型面となっているものであってもよく、一方の面(片面)のみが離型面となっているものであってもよい。尚、セパレータは、該セパレータにより保護されている粘着剤層を利用する際に、剥がされる。

【0050】

このようなセパレータとしては、公知乃至慣用の剥離紙などを使用できる。具体的には、セパレータとしては、例えば、シリコン系、鎖状アルキル系、フッ素系、硫化モリブデン等の剥離剤により表面処理されたプラスチックフィルムや紙等の剥離剤層を有する基材；ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、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、クロロフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体等のフッ素系ポリマーからなる低接着性基材；オレフィン系樹脂(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなど)等の無極性ポリマーからなる低接着性基材などを用いることができる。もちろん、剥離剤層を有する基材では、剥離剤層表面が離型面であり、低接着性基材では、低接着性基材の表面が離型面である。

尚、セパレータは公知乃至慣用の方法により形成することができる。また、セパレータの厚さ等も特に制限されない。

【0051】

(プローブタック値の変化率)

粘着剤に粘着付与樹脂が配合されただけの組成物であれば、本来、相溶性が良好であるとか、不良であるとかは、粘着剤の光学的性質、例えば、濁度(ヘイズ)や、透過光強度によっても判別できる。

しかしながら、本発明では粘着剤層に熱膨張性微小球が混合されていること、さらに、剥離性粘着テープの利便性を向上するために、基材や粘着剤層に色素などを加えて視認性を高めるため、相溶性不良によって生じる上記の光学的性質の変化は、これら操作で起こる光学的性質変化に隠されてしまい、その認識は極めて困難である。

そこで、粘着物性の面内ばらつきを確認する方法として、プローブタック法による粘着物性の変化を測定することで、相溶性の良し悪しを検討することにした。さらに、プローブタック法での検出を確実なものとするため、検討は0で1週間放置した試料を用いて行った。

相溶性は熱力学によって支配され速度論によって支配される性質ではない。つまり、相溶性良好なものは0で1週間放置後も相溶性は良いままであるが、相溶性不良のものはより相分離が進行して相溶性不良が検出されやすくなるから、上記のように0で1週間放置することにより、相溶性が良好であるか否かがより明確になる。

そこで、熱剥離型粘着テープの製造直後のプローブタック値(B_0)と、0で1週間保存後のプローブタック値(B)の2回にわたってプローブタック値を測定し、その測定値を比較したところ、チップ飛びが頻発する系では、測定値が著しく増大、もしくは減少した。つまり、下記式(1)により求めたプローブタック値の変化率が大きいものであった。これに対し、プローブタック値の変化率が19%以下のものではチップ飛び改善効果が顕著に現れ、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下の熱剥離型粘着テープにおいては、飛躍的にチップ飛び現象が抑制されるに至った。また

$$W = |(B_0 - B) / B_0 \times 100| \quad \text{式(1)}$$

以上より、プローブタック値の変化率を指標として粘着物性の改善を確認することができる。

【0052】

また、同様に全光線透過光強度を基に相溶性を確認するために、熱剥離型粘着テープの

製造直後の全光線透過光強度 A_0 と、0 で1週間保存後の全光線透過光強度 A の2回にわたって全光線透過光強度を測定し、その測定値を比較したところ、チップ飛びが頻発する系では、測定値が著しく減少した。つまり、下記式(2)により求めた全光線透過光強度の下がり幅が大きいものであった。これに対し、全光線透過光強度の下がり幅が3.0%以下のものではチップ飛び改善効果が顕著に現れ、より好ましくは2.0%以下、さらに好ましくは1.5%以下の熱剥離型粘着テープにおいては、飛躍的にチップ飛び現象が抑制されるに至った。

$$V = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

式(2)

10

【0053】

本発明の熱剥離型粘着テープは、23 でポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み: 25 μm) に貼着させた後に23 雰囲気下で30分間放置した際の23 における熱膨張性粘着剤層の粘着力(剥離角度: 180°、引張速度: 300 mm/min) が2.5 N/20 mm幅以上であることが好ましい。より好ましくは2.5 N/20 mm幅~20 N/20 mm幅、さらに好ましくは、4.5 N/20 mm幅~20 N/20 mm幅が良い。23 雰囲気下の粘着力が2.5 N/20 mm幅以上である場合、十分に被着体を保持することができ、切断加工時にチップの剥がれることがない。

【0054】

(本発明の熱剥離型粘着テープの使用方法)

20

本発明の熱剥離型粘着テープは、専ら電子部品を切断する際に、該電子部品を基板上に固定させるための粘着シートとして使用される。

切断される該電子部品としては、コンデンサ、インダクタ、コイル、抵抗、圧電素子、振動子、LED、半導体、表示装置等の電子部品であり、任意の手段によって切断される電子部品である。

このような電子部品を基板上に本発明の熱剥離型粘着テープを介して粘着力によって固定する。その後、押し切り刃による押し切り手段、あるいは回転刃による切断方法等の任意の手段によって、該電子部品を切断し、その後本発明の熱剥離型粘着テープを加熱し、熱膨張性粘着剤層を発泡させることにより、熱膨張性粘着剤層に対する切断された電子部品の粘着力を低下させて、切断された電子部品をピックアップする。

30

【0055】

(プローブタック測定方法)

各熱剥離型粘着シートを幅: 20 mm、長さ: 50 mmのサイズに切断し、松浪ガラス工業(株)製スライドガラス(76mm×26mm)に日東電工(株)製両面接着テープNO.531を貼り合わせ、その上から切断したサンプルをハンドローラーを用いて貼り合わせた。熱膨張性粘着剤層を上にした状態でプローブタック測定機(商品名「TACKINESS TESTER Model TAC-11」RHESCA社製)にセットし、Immersion speed: 30mm/min, test speed: 30mm/min, pre-load: 100gf, press time: 1.0sec., Probe area: 5 mm circle (SUS)の条件下で測定した値をプローブタック値(N/5 mm)とする。サンプル作製直後のプローブタック値を B_0 、サンプルを作製してから0 条件下に1週間静置後のプローブタック値を B とし、促進試験後のプローブタック値の増減率 W (%) を式(1)に従い算出した。なお、当該プローブタック値の増減率の測定結果は表1の「プローブタック増減率(%)」欄に示した。

40

$$W = |(B_0 - B) / B_0 \times 100| \quad \text{式(1)}$$

【0056】

(0 保存方法)

各熱剥離型粘着シートをチャック付きビニール袋に入れ密封した後、温度 = 0 ± 2 の槽内に168 \pm 2時間、結露が生じないように保持した後、温度: 23 \pm 2 および湿度: 65 \pm 5 % RHの雰囲気下で1時間保持し、各測定を行った。

【0057】

50

(粘着力測定方法)

各熱剥離型粘着シートを幅：20mm、長さ：140mmのサイズに切断し、熱膨張性粘着剤層上に、被着体としてのポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名「ルミラーS-10」東レ社製；厚さ：25μm、幅：20mm）を、JIS Z 0237（2009年）に準じて貼り合わせた後（具体的には、温度：23±2 および湿度：65±5%RHの雰囲気下で、2kgのローラーを1往復させて圧着して貼り合わせる）、23に設定された恒温槽付き引張試験機（商品名「島津オートグラフAG-120kN」島津製作所社製）にセットし、30分間放置する。放置後、23の温度下で、被着体を、剥離角度：180°、剥離速度（引張速度）：300mm/minの条件で、熱剥離型粘着シートから引き剥がした時の荷重を測定し、その際の最大荷重（測定初期のピークトップを除いた荷重の最大値）を求め、この最大荷重を熱膨張性粘着剤層の粘着力（N/20mm幅）とする。なお、該粘着力の測定結果は、表1の「粘着力（N/20mm）」の欄に示した。

10

【0058】

(全光線透過率測定方法)

各熱剥離型粘着シートを幅：30mm、長さ：30mmのサイズに切断し、村上色彩科学研究所製ヘイズメーターHM-150を用いて全光線透過率(%)をJIS K 7361に基づいて測定した。サンプルを作製した直後の全光線透過率(%)の値を A_0 、サンプルを作製してから0条件下に1週間静置後の全光線透過率(%)を A とし、促進試験後の全光線透過率減少率 V (%)を式(2)に従い算出した。なお、当該全光線透過率の減少率の測定結果は表1の「全光線透過率下がり幅(%)」欄に示した。

20

$$V = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

V = 全光線透過率増減率(%)、 A_0 = サンプルを製造した直後の促進前の全光線透過率(%)、 A = 促進後の全光線透過率値(%)

【0059】

(水酸基価の測定方法)

サンプルの水酸基価は、JIS K 0070-1992（アセチル化法）に準じて評価した。無水酢酸約25gを取り、ピリジンを加え、全量を100mLにして、十分に攪拌しアセチル化試薬を作製した。

30

平底フラスコに試料約2gを精秤採取し、アセチル化試薬5mL及びピリジン10mLを加え、空気冷却管を装着した。100で70分間加熱後、放冷し、冷却管上部から溶剤としてトルエン35mLを加え攪拌後、水1mLを加え攪拌し、無水酢酸を分解する。分解を完全にするため再度10分間加熱し放冷した。

エタノール5mLで冷却管を洗い取り外し、溶剤としてピリジン50mLを加え攪拌した。この溶液に0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液をホールピペットを用いて25mL加え、0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液で電位差滴定を行い以下の式(3)より水酸基価を算出した。

$$\text{水酸基価(mg KOH/g)} = \frac{(B - C) \times f \times 28.05}{S} + D \quad \text{式(3)}$$

40

B : 空試験に用いた0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液の量(mL)

C : 試料に用いた0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液の量(mL)

f : 0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液のファクター

S : 試料の採取量(g)

D : 酸価

【0060】

サンプルの酸価はJIS K 0070-1992電位差滴定方法に準じて評価した。ジエチルエーテル

50

とエタノールを体積比で4:1に混合した溶剤にフェノールフタレイン溶液を指示薬として加え、0.1mol/L水酸化カリウムエタノール溶液で中和した。ピーカーに試料約5gを精秤採取し、溶剤50mLを加え、パネルヒーター(80)上で完全に攪拌溶解し、0.1mol/L水酸化カリウムエタノール溶液で、電位差滴定を行った。酸価は以下の式(4)より求めた。

$$\text{酸価(mg KOH/g)} = \frac{B \times f \times 5.611}{S} \quad \text{式(4)}$$

B: 試料に用いた0.1mol/L水酸化カリウムエタノール溶液の量(mL)

F: 0.1mol/L水酸化カリウムエタノール溶液のファクター

S: 試料の採取量(g)

【実施例】

【0061】

(実施例1)

アクリル系共重合体(アクリル酸エチル:アクリル酸2エチルヘキシル:ヒドロキシエチルアクリレート:メタクリル酸メチル=70重量部:30重量部:5重量部:6重量部)100重量部に、イソシアネート系架橋剤(日本ポリウレタン工業(株)製コロネートL)2重量部を配合し、トルエンを加えて均一に混合した溶液を作製し、厚さ100μmのPET基材上に乾燥後の厚さが10μmとなるように塗布した(ゴム状有機弾性層)。

また、上記のアクリル系共重合体100重量部にイソシアネート系架橋剤2重量部、テルペンフェノール系粘着付与樹脂(ヤスハラケミカル(株)製YSポリスターS145、水酸基価100mgKOH/g、酸価2mgKOH/g)30重量部に、熱膨張性微小球(松本油脂製薬(株)製マツモトマイクロスフェアF-50)35重量部を配合してなるトルエン溶液を調整し、PET基材セパレータ(38μm)上に乾燥後の厚みが35μmとなるように塗布した(熱膨張性粘着剤層1)。

乾燥後ゴム状有機弾性層を塗布したポリエステルフィルムをゴム状有機弾性層側に貼り合わせ、本発明に使用する熱剥離型粘着シート1を得た。

【0062】

(実施例2)

上記のアクリル系共重合体100重量部に、イソシアネート系架橋剤(日本ポリウレタン工業(株)製コロネートL)2重量部、テルペンフェノール系粘着付与樹脂(荒川化学(株)製タマノル901、水酸基価45mgKOH/g、酸価52mgKOH/g)30重量部に、熱膨張性微小球(松本油脂製薬(株)製マツモトマイクロスフェアF-50)35重量部を配合してなるトルエン溶液を調整し、PET基材セパレータ(38μm)上に乾燥後の厚みが35μmとなるように塗布した(熱膨張性粘着剤層2)。上記以外は実施例1と同じ方法で熱剥離型粘着シート2を得た。

【0063】

(実施例3)

上記のアクリル系共重合体100重量部に、イソシアネート系架橋剤(日本ポリウレタン工業(株)製コロネートL)2重量部、ロジンフェノール系粘着付与樹脂(住友ベークライト製スミライトレジンPR-12603、酸価65mgKOH/g)30重量部に、熱膨張性微小球(松本油脂製薬(株)製マツモトマイクロスフェアF-50)35重量部を配合してなるトルエン溶液を調整し、PET基材セパレータ(38μm)上に乾燥後の厚みが35μmとなるように塗布した(熱膨張性粘着剤層3)。上記以外は実施例1と同じ方法で熱剥離型粘着シート3を得た。

【0064】

(実施例4)

上記の共重合体100重量部に、イソシアネート系架橋剤(日本ポリウレタン工業(株)製コロネートL)2重量部、ロジンエステル系粘着付与樹脂(荒川化学(株)製スーパーエステルA115、水酸基価25mgKOH/g、酸価18mgKOH/g)30重量部に、

10

20

30

40

50

熱膨張性微小球（松本油脂製薬(株)製マツモトマイクロスフェア-F50）35重量部を配合してなるトルエン溶液を調整し、PET基材セパレータ（38 μ m）上に乾燥後の厚みが35 μ mとなるように塗布した（熱膨張性粘着剤層4）。上記以外は実施例1と同じ方法で熱剥離型粘着シート4を得た。

【0065】

（実施例5）

アクリル酸エチル アクリル酸ブチル ヒドロキシエチルアクリレート アクリル酸トリメチロールプロパントリアクリレート（50部：50部：0.1部：5部：0.3部）からなる共重合体100重量部に、エポキシ系架橋剤（三菱ガス化学(株)製テトラッドC）1重量部、テルペンフェノール系粘着付与樹脂（ヤハラケミカル(株)製YSポリスターS145、水酸基価100mg KOH/g、酸価2mg KOH/g）20重量部、熱膨張性微小球（松本油脂製薬(株)製マツモトマイクロスフェア-F50）30重量部を配合してなるトルエン溶液を作製し、厚さ100 μ mのPET基材上に乾燥後の厚さが35 μ mとなるように塗布（仮固定粘着層塗布）した（熱膨張性粘着剤層5）。上記以外は実施例1と同じ方法で熱剥離型粘着シート5を得た。

【0066】

（比較例1）

上記の共重合体100重量部に、イソシアネート系架橋剤（日本ポリウレタン工業(株)製コロネットL）2重量部、ロジン系粘着付与樹脂（荒川化学(株)製ペンセルD125、水酸基価40mg KOH/g、酸価13mg KOH/g）30重量部に、熱膨張性微小球（松本油脂製薬(株)製マツモトマイクロスフェア-F50）35重量部を配合してなるトルエン溶液を調整し、PET基材セパレータ（38 μ m）上に乾燥後の厚みが35 μ mとなるように塗布した（熱膨張性粘着剤層6）。上記以外は実施例1と同じ方法で熱剥離型両面粘着シート6を得た。

【0067】

（検証結果）

（切断加工性の評価方法）

各熱剥離性両面粘着シート1～6の熱膨張性粘着剤層上に下記方法により得た、積層セラミックシート（*1）100mm \times 100mmを貼り合わせ、それをダイシングリングに装着固定してダイサーを介し、0.402（0.4mm \times 0.2mm）のサイズのチップにフルカットし（ダイシングによる切断加工処理を施し）、このカットの際に、チップ剥がれの発生の有無を目視で確認する。この時ダイシングブレードにはDISCO(株)社製ZH05-SD2000-N1-110-DDを用いた。ダイシングブレードの送り速度は70mm/S、ダイシングブレードの回転数を50000/sとしたとき、すべてのチップが熱剥離型粘着シートに貼着しており、剥がれていない場合は、チップ飛び率は0%となる。従って、チップ飛び率が小さいほど、チップ飛び防止性が良好であることを意味している。該チップ飛び防止性の評価結果は、表1の「チップ飛び率(%)」の欄に示した。ダイシングしたチップの数をC₀、チップが飛んだ数をCとし、チップ飛び率Xは式(5)に従い求めた。

$$X = \frac{C}{C_0} \times 100 \quad \text{式(5)}$$

【0068】

<*1積層セラミックシート作成方法>

チタン酸バリウム（堺化学工業(株)製：商品名『BT-03/高純度ペロブスカイト』）100重量部、ポリビニルブチラール（電気化学工業(株)製：商品名『PVB』）100重量部（プロピレングリコールモノエチレンエーテル溶解品、10%ベース）、フタル酸ビス（2エチルヘキシル）（(株)ジェイプラス製：商品名『DOP』）6重量部、ジグリセリンオレエート（理研ビタミン(株)製：商品名『リケエール0-71-D(E)』）2重量部、及びトルエンを80重量部を攪拌・混合して、セラミックシート作製用塗工液を調製する。

ついで、片面にシリコン離型剤が塗布されたセパレータ上に、乾燥後の厚みが約 50 μ m となるように、上記塗工液を塗布し、80 \times 5 分間の乾燥処理後、セパレータから剥離して、セラミックシートを得る。このセラミックシートを 10 枚積層し、300kg/cm² の圧力でプレスし、積層セラミックシートを得る。

【0069】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
プローブタック増減率(%)	0.2	1.0	4.3	9.3	1.5	19.2
全光線透過率下がり幅(%)	0.3	0.8	1.5	2.0	1.1	3.5
チップ飛び率(%)	0	0	0	5	0	35
粘着力(N/20mm)	7.2	3.4	5.8	4.1	6.1	4.2

10

【0070】

本発明の粘着シート(実施例1~5)はダイシング時にチップ飛びが大幅に抑制され、特に相溶性の良い粘着シート(実施例1~3、及び5)ではチップ飛びは全く発生しなかった。

比較例1ではチップ飛び個数が多数確認された。この要因として、相溶性が悪いため局所的に粘着力の低い樹脂のドメインが生成しチップと粘着シートの密着力が大幅に減少したことが推測される。

20

【符号の説明】

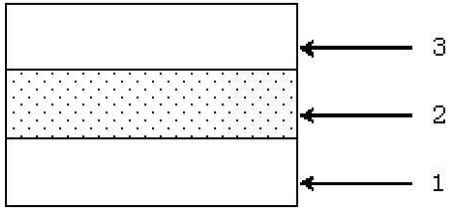
【0071】

1・・・支持基材

2・・・熱膨張性粘着剤層

3・・・セパレータ

【 1】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 副島 和樹
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 平塚 政宏

- (56)参考文献 国際公開第2008/133120(WO, A1)
国際公開第2008/133118(WO, A1)
特開2003-160765(JP, A)
国際公開第2012/014821(WO, A1)
特開2008-045011(JP, A)
特開2010-214947(JP, A)
特開2005-314708(JP, A)
特開2004-018604(JP, A)
特開2005-330406(JP, A)
特開2002-069410(JP, A)
特開2009-246302(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10