



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I825012 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：107111118

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : C09J7/30 (2018.01)

(30)優先權：2017/03/31 日本 2017-073240

(71)申請人：日商琳得科股份有限公司(日本) LINTEC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：阿久津高志 AKUTSU, TAKASHI (JP)；加藤揮一郎 KATO, KIICHIRO (JP)；土淵晃司 TSUCHIBUCHI, KOJI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW I291983

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 74 頁

(54)名稱

黏著薄片及其製造方法

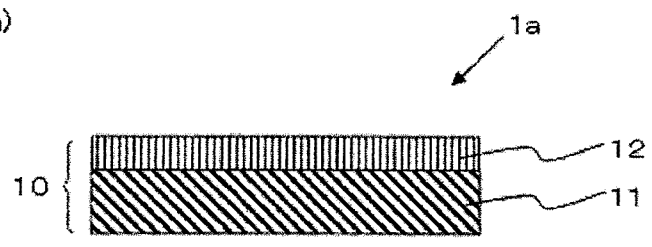
(57)摘要

一種黏著薄片，其係具有層合體之黏著薄片，前述層合體係依序直接層合黏著劑層(X1)及非黏著性的熱膨脹性基材(Y)，前述層合體係依序直接層合塗膜(x1')、與塗膜(y')後，使塗膜(x1')及塗膜(y')同時進行乾燥而形成者，塗膜(x1')：由組成物(x1)所成，前述組成物(x1)包含黏著劑層(X1)的形成材料的黏著性樹脂；塗膜(y')：由組成物(y)所成，前述組成物(y)包含熱膨脹性基材(Y)的形成材料的樹脂及熱膨脹性粒子。

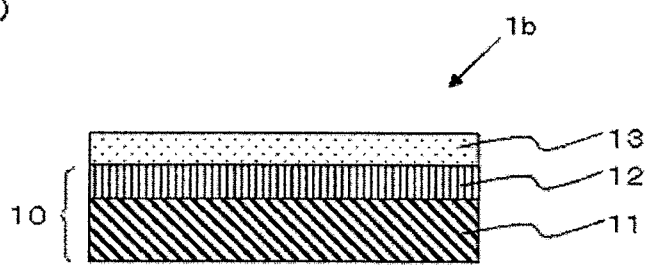
該黏著薄片於加熱剝離後之被接著體表面之殘糊少，基材與黏著劑層之間的界面密著性良好，暫時固定時之接著性及加熱剝離性優異。

指定代表圖：

圖 1 (a)



(b)



符號簡單說明：

1a、1b:黏著薄片

10:層合體

11:熱膨脹性基材(Y)

12:黏著劑層(X1)

13:剝離材

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

黏著薄片及其製造方法

【中文】

一種黏著薄片，其係具有層合體之黏著薄片，前述層合體係依序直接層合黏著劑層(X1)及非黏著性的熱膨脹性基材(Y)，

前述層合體係依序直接層合塗膜(x1')、與塗膜(y')後，使塗膜(x1')及塗膜(y')同時進行乾燥而形成者，

塗膜(x1')：由組成物(x1)所成，前述組成物(x1)包含黏著劑層(X1)的形成材料的黏著性樹脂；

塗膜(y')：由組成物(y)所成，前述組成物(y)包含熱膨脹性基材(Y)的形成材料的樹脂及熱膨脹性粒子。

該黏著薄片於加熱剝離後之被接著體表面之殘糊少，基材與黏著劑層之間的界面密著性良好，暫時固定時之接著性及加熱剝離性優異。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1a、1b：黏著薄片

10：層合體

11：熱膨脹性基材(Y)

12：黏著劑層(X1)

13：剝離材

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

黏著薄片及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係有關黏著薄片。

【先前技術】

【0002】黏著薄片不僅使用於將構件永久固定之用途，亦有使用於將建材、內裝材、電子零件等進行加工時用以將該等暫時固定之暫時固定用途之情況。對於此等暫時固定用途之黏著薄片要求兼具有使用時之接著性與使用後之剝離性。

以往，滿足上述要求之暫時固定用途之黏著薄片，已知有於基材上設置包含熱膨脹性粒子之黏著劑層的加熱剝離型黏著薄片。加熱剝離型黏著薄片具有藉由加熱使熱膨脹性粒子發泡或膨脹而使接著力降低，而可容易自被黏著體剝離之特徵。因此，已於電子零件之製造步驟中作為暫時固定手段或回收用標籤等使用。

【0003】例如，專利文獻1中揭示電子零件切斷時之暫時固定用加熱剝離型黏著薄片，其特徵係於基材之至少單側設置含有熱膨脹性微小球之熱膨脹性黏著層的加熱剝離型黏著薄片，藉由對於熱膨脹性黏著層之厚度調整添加於該黏著層之熱膨脹性微小球之最大粒徑，而將加熱前之

熱膨脹性黏著層表面之中心線平均粗糙度設定為 $0.4\mu\text{m}$ 以下。

近幾年來，隨著電子零件小型化進展，黏著薄片與被黏著體之接著面積變小，而有發生晶片飛濺等之接著缺陷之情況。專利文獻 1 中記載之加熱剝離型黏著薄片主要係記載藉由將熱膨脹性黏著層之表面粗糙度抑制為較小，而可確保與黏著薄片之有效接觸面積，而可防止晶片飛濺等之接著缺陷之發生。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1] 日本專利第 3594853 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】 以往之加熱剝離型黏著薄片係藉由加熱使熱膨脹性粒子發泡或膨脹，而使包含該熱膨脹性粒子之黏著劑層膨脹。藉由該黏著劑層之膨脹，而使與被接著體接觸之黏著劑層表面變形為凹凸狀，而減少黏著劑層與被接著體之接著面積。其結果，黏著劑層之接著力減少，可使黏著薄片容易自被接著體剝離。

然而，藉由加熱使熱膨脹性粒子發泡或膨脹時，容易引起包含該熱膨脹性粒子之黏著劑層內部之破壞，亦即黏著劑層之凝集破壞。其結果，有加熱剝離後於被接著體表

面殘留黏著劑之問題(所謂殘糊)之疑慮。

且，基材與黏著劑層之間的密著性變差時，藉由加熱使熱膨脹性黏著層膨脹時，亦有引起基材與黏著劑層之間之不期望剝離的可能性。

【0006】再者，專利文獻1中記載之加熱剝離型黏著薄片，基於提高暫時固定時之接著性之觀點，係使熱膨脹性黏著層表面粗糙度抑制為較小，因此將添加於熱膨脹性黏著層之熱膨脹性微小球之粒徑設計為較小。然而，熱膨脹性微小球之粒徑過小時，因表面粗糙度變小，故界面密著性變差，有加熱剝離後於被接著體表面有殘糊之疑慮。

【0007】本發明係鑒於如上述問題點而完成者，目的在於提供加熱剝離後之被接著體表面之殘糊少，基材與黏著劑層之間的界面密著性良好，暫時固定時之接著性及加熱剝離性優異之黏著薄片。

[用以解決課題之手段]

【0008】本發明人等發現藉由於基材中含有熱膨脹性粒子且以特定方法形成包含該基材與黏著劑層之層合體，可解決上述問題，因而完成本發明。

【0009】亦即，本發明係提供下述[1]~[8]者。

[1] 一種黏著薄片，其係具有層合體之黏著薄片，前述層合體係依序直接層合黏著劑層(X1)及非黏著性的熱膨脹性基材(Y)，

前述層合體係依序直接層合塗膜(x1')、與塗膜(y')

後，使塗膜(x1')及塗膜(y')同時進行乾燥而形成者，

塗膜(x1')：由組成物(x1)所成，前述組成物(x1)包含黏著劑層(X1)的形成材料的黏著性樹脂；

塗膜(y')：由組成物(y)所成，前述組成物(y)包含熱膨脹性基材(Y)的形成材料的樹脂及熱膨脹性粒子。

[2] 如上述[1]記載之黏著薄片，其中，熱膨脹性基材(Y)滿足下述要件(1)，

要件(1)：在前述熱膨脹性粒子的膨脹開始溫度(t)下的熱膨脹性基材(Y)的儲存模數 $E'(t)$ 為 $1.0 \times 10^7 \text{Pa}$ 以下。

[3] 如上述[1]或[2]記載之黏著薄片，其中，熱膨脹性基材(Y)滿足下述要件(2)，

要件(2)：在 23°C 下的熱膨脹性基材(Y)的儲存模數 $E'(23)$ 為 $1.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 以上。

[4] 如上述[1]~[3]中任一項記載之黏著薄片，其中，熱膨脹性基材(Y)的厚度為 $5 \sim 140 \mu\text{m}$ 。

[5] 如上述[1]~[4]中任一項記載之黏著薄片，其中，熱膨脹性基材(Y)的表面的探針黏性值為未滿 $50 \text{mN}/5 \text{mm} \phi$ 。

[6] 如上述[1]~[5]中任一項記載之黏著薄片，其中，前述層合體進一步包含黏著劑層(X2)，並依序直接層合黏著劑層(X1)、熱膨脹性基材(Y)、及黏著劑層(X2)。

[7] 如上述[6]記載之黏著薄片，其中，前述層合體係依序直接層合塗膜(x1')、塗膜(y')、與塗膜(x2')後，使塗膜(x1')、(y')及(x2')同時進行乾燥而形成者，

塗膜(x1')：由組成物(x1)所成，前述組成物(x1)包含黏著劑層(X1)的形成材料的黏著性樹脂；

塗膜(y')：由組成物(y)所成，前述組成物(y)包含熱膨脹性基材(Y)的形成材料的樹脂及熱膨脹性粒子；

塗膜(x2')：由組成物(x2)所成，前述組成物(x2)包含黏著劑層(X2)的形成材料的黏著性樹脂。

[8] 如上述[1]~[7]中任一項記載之黏著薄片，其中，前述熱膨脹性粒子在23℃下的膨脹前的平均粒徑為3~100μm。

[發明效果]

【0010】本發明之黏著薄片係加熱剝離後之被接著體表面之殘糊少，基材與黏著劑層之間的界面密著性良好，且暫時固定時之接著性及加熱剝離性優異。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖1係顯示本發明之黏著薄片之構成一例的黏著薄片之剖面示意圖。

圖2係顯示本發明之黏著薄片之構成一例的雙面黏著薄片之剖面示意圖。

【實施方式】

【0012】本發明中，所謂「有效成分」係指成為對象

的組成物中所含之成分中，稀釋溶劑除外之成分。

又，質量平均分子量(Mw)係以凝膠滲透層析(GPC)法測定之標準聚苯乙烯換算之值，具體而言係基於實施例中記載之方法測定之值。

【0013】本發明中，例如「(甲基)丙烯酸」表示「丙烯酸」與「甲基丙烯酸」兩者，其他類似用語亦相同。

又，關於較佳之數值範圍(例如含量等之範圍)，階段性記載之下限值及上限值可分別獨立組合。例如基於「較好為10~90，更好30~60」之記載，亦可組合「較佳之下限值(10)」與「更佳之上限值(60)」而成為「10~60」。

【0014】

<<黏著薄片>>

針對本發明之黏著薄片加以說明。

本發明之黏著薄片係具有層合體之黏著薄片，前述層合體係依序直接層合黏著劑層(X1)及非黏著性的熱膨脹性基材(Y)。本文中，前述層合體係依序直接層合塗膜(x1')、與塗膜(y')後，使塗膜(x1')及塗膜(y')同時進行乾燥而形成者，前述塗膜(x1')係由包含黏著劑層(X1)的形成材料的黏著性樹脂之組成物(x1)所成，塗膜(y')係由包含熱膨脹性基材(Y)的形成材料的樹脂及熱膨脹性粒子的組成物(y)所成。

本文中，前述「直接層合」係指層與層於該兩層之間未介隔其他層而直接接觸之構成。亦即，本發明中，黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之間並未介隔其他層而直接

接觸。

【0015】本發明之黏著薄片自被接著體剝離時，藉由加熱而使熱膨脹性基材(Y)中之熱膨脹性粒子膨脹，於熱膨脹性基材(Y)表面形成凹凸同時亦上推該凹凸上所層合之黏著劑層(X1)，亦於黏著劑層(X1)表面形成凹凸。而且，藉由於黏著劑層(X1)表面形成凹凸，而減少被接著體與黏著劑層(X1)表面之接觸面積，同時於被接著體與黏著劑層(X1)表面之間產生空間。其結果，以稍許力即可容易地將黏著薄片自貼附於黏著劑層(X1)表面之被接著體剝離。

本發明之黏著薄片中，熱膨脹性粒子不僅含於黏著劑層(X1)，亦含於熱膨脹性基材(Y)中，而可抑制因加熱所致之黏著劑層(X1)之凝集破壞。藉此，可減少加熱剝離後之被接著體表面之殘糊。

又，本發明之黏著薄片中之層合體由於係以如上述之特定方法形成，故可提高黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性。藉此，熱膨脹性基材(Y)中之熱膨脹性粒子膨脹，亦於熱膨脹性基材(Y)之表面形成凹凸，可抑制黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之間的不期望剝離，且如上述，亦於黏著劑層(X1)表面形成凹凸。

【0016】圖1及圖2係顯示本發明之黏著薄片之構成一例的剖面示意圖。

作為本發明一態樣之黏著薄片之具體構成，舉例為例如如圖1(a)所示之具有依序直接層合黏著劑層(X1)12及熱

膨脹性基材(Y)11之層合體10的黏著薄片1a。且，亦可如圖1(b)所示之黏著薄片1b，於黏著劑層(X1)12表面上進而具有剝離材13之構成。

【0017】作為本發明另一態樣之黏著薄片之具體構成，舉例為例如如圖2(a)所示之具有依序直接層合黏著劑層(X1)121、熱膨脹性基材(Y)11及黏著劑層(X2)122之層合體10的雙面黏著薄片2a。且，亦可如圖2(b)所示之雙面黏著薄片2b，於黏著劑層(X1)121表面上進而具有剝離材131，於黏著劑層(X2)122之黏著表面上進而具有剝離材132之構成。

又，如圖2(b)所示之雙面黏著薄片2b中，自黏著劑層(X1)121剝離剝離材131時之剝離力與自黏著劑層(X2)122剝離剝離材132時之剝離力為相同程度時，若欲將兩者剝離材朝外側拉伸剝下時，有時會產生黏著劑層伴隨兩個剝離材而斷裂剝下之現象。

基於抑制此等現象之觀點，兩者剝離材131、132較好使用經設計為自相互貼附之黏著劑層之剝離力不同之2種剝離材。

【0018】作為其他黏著薄片，於圖2(a)所示之雙面黏著薄片2a中，亦可為具有將於黏著劑層(X1)121及黏著劑層(X2)122之一者表面上層合對兩面施以剝離處理之剝離材者捲繞成捲筒狀之構成的雙面黏著薄片。

【0019】

<層合體>

本發明之黏著薄片所具有之層合體係依序直接層合黏著劑層(X1)及非黏著性的熱膨脹性基材(Y)之層合體，其係依序直接層合塗膜(x1')與塗膜(y')後，使塗膜(x1')及塗膜(y')同時進行乾燥而形成者，前述塗膜(x1')係由包含黏著劑層(X1)的形成材料的黏著性樹脂的組成物(x1)所成，塗膜(y')係由包含熱膨脹性基材(Y)的形成材料的樹脂及熱膨脹性粒子的組成物(y)所成。

本發明中，塗膜(x1')及塗膜(y')由於係「同時」進行乾燥形成層合體，故與對塗膜(x1')及塗膜(y')「分別」乾燥形成層合體之方法比較，可提高黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性。

使由黏著劑層(X1)之形成材料的組成物(x1)所成之塗膜(x1')與由熱膨脹性基材(Y)的形成材料之組成物(y)所成之塗膜(y')同時進行乾燥之過程中，認為於界面附近產生塗膜之混層，藉由相互之組成物中所含之樹脂分子鏈絡合，而提高黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性。

【0020】作為對塗膜(x1')及塗膜(y')「分別」進行乾燥形成層合體之方法之一例，舉例為以下方法。

於剝離膜等之剝離材的剝離處理面上塗佈包含黏著性樹脂之組成物(x1)形成塗膜(x1')，使該塗膜(x1')乾燥形成黏著劑層(X1)。且，於另外準備之剝離膜等之剝離材的剝離處理面上塗佈包含樹脂及熱膨脹性粒子之組成物(y)形成塗膜(y')，使該塗膜(y')乾燥，形成熱膨脹性基材(Y)。

隨後，將黏著劑層(X1)之不與剝離材接觸之面與熱膨脹性基材(Y)之不與剝離材接觸之面予以貼合而形成層合體。

【0021】如上述，使塗膜(x1')及塗膜(y')「分別」乾燥形成層合體之方法，由於係分別形成黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)，故黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著力低。

【0022】本發明之一態樣之黏著薄片所具有之層合體較好係同時塗佈黏著劑層(X1)之形成材料的組成物(x1)與熱膨脹性基材(Y)的形成材料之組成物(y)，並依序直接層合塗膜(x1')與塗膜(y')後，使塗膜(x1')與塗膜(y')同時乾燥而形成者。藉由同時塗佈組成物(x1)與組成物(y)，與逐次塗佈各組成物之情況相比，由於不易於塗膜表面形成薄膜的乾燥皮膜，故更提高黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性。

【0023】本發明之一態樣之黏著薄片所具有之層合體可進而包含黏著劑層(X2)，可為依序直接層合黏著劑層(X1)、熱膨脹性基材(Y)及黏著劑層(X2)之構成。又，黏著劑層(X2)係由包含黏著性樹脂之組成物(x2)形成之層。

作為形成進而含有上述黏著劑層(X2)之層合體的方法，舉例為例如加熱熔融組成物(x2)並擠出層合於膨脹性基材(Y)上之方法，或於膨脹性基材(Y)上塗佈組成物(x2)形成塗膜(x2')，使該塗膜(x2')乾燥而形成之方法。又，亦可將藉由擠出成形或使塗膜(x2')乾燥等之方法預先作成之黏著劑層(X2)直接貼附於膨脹性基材(Y)上。

【0024】進而含有上述黏著劑層(X2)之層合體較好係依序直接層合由黏著劑層(X1)之形成材料的包含黏著性樹脂之組成物(x1)所成之塗膜(x1')、由熱膨脹性基材(Y)的形成材料之包含樹脂及熱膨脹性粒子的組成物(y)所成之塗膜(y')與由黏著劑層(X2)之形成材料的包含黏著性樹脂之組成物(x2)所成之塗膜(x2')後，使塗膜(x1')、(y')及(x2')同時乾燥而形成者。

藉由如此形成進而含有黏著劑層(X2)之層合體，基於上述理由，亦可提高熱膨脹性基材(Y)與黏著劑層(X2)之界面密著性。

【0025】進而含有上述黏著劑層(X2)之層合體更好係同時塗佈黏著劑層(X1)之形成材料的組成物(x1)、熱膨脹性基材(Y)的形成材料之組成物(y)、及黏著劑層(X2)之形成材料的組成物(x2)，並依序直接層合塗膜(x1')、(y')及(x2')後，使塗膜(x1')、(y')及(x2')同時乾燥而形成者。

藉由如此形成進而含有黏著劑層(X2)之層合體，基於上述理由，亦可更提高熱膨脹性基材(Y)與黏著劑層(X2)之界面密著性。

【0026】又，本發明中，黏著薄片所具有之層合體係以如前述之製造方法予以特定，但存在非以此等製造方法無法特定之情況。

關於黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面，作為以客觀物性值之評價，考慮有例如將層合體之厚度方向切斷之剖面中之黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面，

使用電子顯微鏡等予以觀察，測定界面粗糙度之方法。然而，該界面粗糙度由於係微小，故無法正確測定，且，根據所觀察區域之粗糙度狀態差異非常大。因此，極難以藉由界面粗糙度等之特定物性值進行評價。

又，根據黏著劑層(X1)中所含之黏著性樹脂，或熱膨脹性基材(Y)所含之樹脂種類，即使使用電子顯微鏡等，觀察黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面，界面亦不清楚，畢竟亦有粗糙度之測定本身變困難之情況。

再者，為了獲得層合體剖面，於厚度方向切斷層合體時，由於該層合體係由樹脂形成者，故於黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面形狀會崩潰，亦存在有無法正確評價該界面狀態之情況。

基於此等情況，本發明中，黏著薄片具有之層合體係以如上述之製造方法予以特定。

又，即使層合體係依序直接層合黏著劑層(X1)、熱膨脹性基材(Y)及黏著劑層(X2)之構成，於依序直接層合塗膜(x1')、(y')及(x2')後，使塗膜(x1')、(y')及(x2')同時乾燥而形成之情況，關於黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面及熱膨脹性基材(Y)與黏著劑層(X2)之界面亦存在與上述同樣情況，故不得不以如此之製造方法予以特定。

【0027】又，本發明中，所謂「塗膜」係指藉由習知塗佈方法，自形成材料的組成物形成之膜，該膜中所含之溶劑等之揮發成分的殘存率，相對於塗佈前之該組成物中所含之揮發成分之全量100質量%，為10~100質量%之狀態

者。

亦即，本發明中，塗膜(x1')、(y')及(x2')中，溶劑等之揮發成分含一定量。藉由使該等塗膜乾燥，去除揮發成分，形成黏著劑層(X1)、熱膨脹性基材(Y)及黏著劑層(X2)。

【0028】又，形成塗膜(x1')、(y')及(x2')之方法及使形成之塗膜乾燥之乾燥條件分別如後述之「黏著薄片之製造方法」的項目所記載。

【0029】作為本發明之黏著薄片所具有之層合體厚度較好為10~150 μm ，更好為15~125 μm ，又更好為20~100 μm ，再更好為25~75 μm 。

【0030】本發明之黏著薄片所具有之黏著劑層(X1)之厚度，基於展現優異黏著力之觀點及基於藉由加熱處理而使熱膨脹性基材(Y)中之熱膨脹性粒子之膨脹而容易於黏著劑層(X1)表面形成凹凸之觀點，較好為1~60 μm ，更好為2~50 μm ，又更好為3~40 μm ，再更好為5~30 μm 。

【0031】本發明之黏著薄片所具有之熱膨脹性基材(Y)之厚度，較好為5~140 μm ，更好為9~110 μm ，又更好為13~80 μm ，再更好為17~50 μm 。

【0032】本發明之一態樣之黏著薄片所具有之層合體進而含有黏著劑層(X2)之情形，基於展現優異黏著力之觀點及基於藉由加熱處理而使熱膨脹性基材(Y)中之熱膨脹性粒子之膨脹而容易於黏著劑層(X2)表面形成凹凸之觀點，較好為1~60 μm ，更好為2~50 μm ，又更好為3~40 μm ，

再更好為5~30 μm 。

【0033】本說明書中，層合體厚度意指使用依據JIS K6783、Z1702、Z1709之定壓厚度測定器測定之值，具體意指基於實施例中記載之方法測定之值。

又，構成層合體之各層厚度亦可以與前述層合體之厚度相同方法測定，且亦可例如以掃描型電子顯微鏡觀察於厚度方向切斷層合體之剖面，分別測定各層厚度之比，自以前述方法測定之層合體厚度算出。

【0034】本發明之黏著薄片具有之層合體中，作為於23 $^{\circ}\text{C}$ 下之熱膨脹性基材(Y)之厚度與黏著劑層(X1)之厚度的比(熱膨脹性基材(Y)/黏著劑層(X1))，基於防止對象物之位置偏移之觀點，較好為0.2以上，更好為0.5以上，又更好為1.0以上，再更好為3.0以上，又，基於成為剝離時以少許力即可容易剝離之黏著薄片之觀點，較好為20以下，更好為15以下，又更好為10以下，再更好為5以下。

本發明之一態樣之黏著薄片具有之層合體進而含有黏著劑層(X2)時，作為於23 $^{\circ}\text{C}$ 下之熱膨脹性基材(Y)之厚度與黏著劑層(X2)之厚度的比(熱膨脹性基材(Y)/黏著劑層(X2))，基於同樣觀點，較好為0.2以上，更好為0.5以上，又更好為1.0以上，再更好為3.0以上，又，較好為20以下，更好為15以下，又更好為10以下，再更好為5以下。

【0035】又，本發明之黏著薄片具有之前述層合體，如前述，於塗膜之乾燥過程中有於2個塗膜間產生混層，於黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面，及熱膨脹性

基材(Y)與黏著劑層(X2)之界面變得不清楚至消失之程度的情況。

於2個塗膜間及所形成之層間產生混層時，例如如前述，以掃描型電子顯微鏡觀察於厚度方向切斷層合體之剖面，分別測定各層厚度之比時，若為於黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之間產生混層之情況，則亦可假定為於通過該混層之厚度方向中間點且與黏著劑層(X1)之與熱膨脹性基材(Y)相反側之表面平行之面存在界面，並測定各層厚度比。

【0036】

[熱膨脹性基材(Y)]

本發明之黏著薄片具有之熱膨脹性基材(Y)係使由包含樹脂及熱膨脹性粒子之組成物(y)所成之塗膜(y')乾燥而形成之層，且係非黏著性之基材。

本發明中，是否為非黏著性基材之判斷係對成為對象之基材表面，依據JIS Z0237：1991測定之探針黏性值若未滿50mN/5mm ϕ ，則判斷為該基材為「非黏著性基材」。

本文中，熱膨脹性基材(Y)之表面的探針黏性值通常為未滿50mN/5mm ϕ ，但較好未滿30mN/5mm ϕ ，更好未滿10mN/5mm ϕ ，又更好未滿5mN/5mm ϕ 。

又熱膨脹性基材(Y)之表面的探針黏性值之具體測定方法係利用實施例所記載之方法。

【0037】本發明之黏著薄片具有之熱膨脹性基材(Y)較好為非黏著性基材，且滿足下述要件(1)者。

· 要件(1)：在前述熱膨脹性粒子的膨脹開始溫度(t)下的熱膨脹性基材(Y)的儲存模數 $E'(t)$ 為 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下。

又，本說明書中，特定溫度下之熱膨脹性基材(Y)的儲存模數 E' 意指藉由實施例所記載之方法測定之值。

上述要件(1)係規定黏著薄片之剝離時之熱膨脹性基材(Y)的儲存模數 E' 者。

本發明之黏著薄片自被黏著體剝離時，藉由加熱至熱膨脹性粒子的膨脹開始溫度(t)以上之溫度，而使熱膨脹性基材(Y)中之熱膨脹性粒子膨脹，並於熱膨脹性基材(Y)之表面形成凹凸並且亦上推層合於該凹凸上之黏著劑層(X1)，亦於黏著表面形成凹凸。

因此，於黏著劑層(X1)之黏著表面形成凹凸，而減少被黏著體與黏著表面之接觸面積，並且於被黏著體與黏著表面之間產生空間，而以稍許力即可容易地自被黏著體剝離黏著薄片。

【0038】不過，提高黏著薄片之剝離性時，加熱至膨脹開始溫度(t)以上之溫度時，有必要容易於黏著劑層(X1)之黏著表面形成凹凸。因此，有必要使熱膨脹性基材(Y)所含之熱膨脹性粒子之膨脹容易調整。

【0039】上述要件(1)雖係規定熱膨脹性粒子之膨脹開始溫度(t)下之熱膨脹性基材之儲存模數 $E'(t)$ ，但該規定係指表示熱膨脹性粒子正要膨脹之前之熱膨脹性基材之剛性的指標。

亦即，依據本發明人等之檢討，藉由將熱膨脹性粒子

之膨脹開始溫度(t)下之熱膨脹性基材(Y)之儲存模數 $E'(t)$ 設為 $1.0 \times 10^7 \text{Pa}$ 以下，而於加熱至膨脹開始溫度(t)以上之溫度而使熱膨脹性粒子膨脹時，不會抑制膨脹，而可於層合於熱膨脹性基材(Y)表面上之黏著劑層(X1)之黏著表面充分形成凹凸。

【0040】本發明之一態樣所用之熱膨脹性基材(Y)之要件(1)所規定之儲存模數 $E'(t)$ ，基於上述觀點，較好為 $9.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下，更好為 $8.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下，又更好為 $6.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下，再更好為 $4.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下。

且，基於抑制膨脹的熱膨脹性粒子之流動，提高形成於黏著劑層(X1)之黏著表面之凹凸形狀維持性，更提高剝離性之觀點，該熱膨脹性基材(Y)之要件(1)所規定之儲存模數 $E'(t)$ ，較好為 $1.0 \times 10^3 \text{Pa}$ 以上，更好為 $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 以上，又更好為 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 以上。

【0041】又，本發明之一態樣之黏著薄片所具有之熱膨脹性基材(Y)較好進而滿足下述要件(2)者。

・要件(2)：23℃下之熱膨脹性基材(Y)的儲存模數 $E'(23)$ 為 $1.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 以上。

【0042】藉由使用滿足上述要件(2)之熱膨脹性基材(Y)，可防止貼附半導體晶片等之對象物時之位置偏移。又，貼附對象物時，可防止過度沉入黏著劑層中。

【0043】基於上述觀點，上述要件(2)中規定之熱膨脹性基材(Y)的儲存模數 $E'(23)$ 較好為 $5.0 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^{12} \text{Pa}$ ，更好為 $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{12} \text{Pa}$ ，又更好

為 $5.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{11} \text{Pa}$ ，再更好為 $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{10} \text{Pa}$ 。

【0044】 熱膨脹性基材(Y)之形成材料的組成物(y)包含樹脂及熱膨脹性粒子。又，本發明一態樣中，在不損及本發明效果之範圍，亦可根據需要，含有稀釋溶劑及/或一般黏著薄片具有之基材中所含之基材用添加劑。

【0045】

(熱膨脹性粒子)

作為本發明所用之熱膨脹性粒子可使用習知熱膨脹性粒子，可根據黏著薄片用途而適當選擇。

熱膨脹性粒子較好係由熱塑性樹脂所構成之外殼與由該外殼所內包且加熱至特定溫度時會氣化之內包成分所構成之微膠囊化發泡劑。

作為構成微膠囊化發泡劑之外殼的熱塑性樹脂舉例為例如偏氯乙烯-丙烯腈共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯縮丁醛、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚偏氯乙烯、聚矽等。

【0046】 作為內包於外殼之內包成分舉例為例如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、異丁烷、異戊烷、異己烷、異庚烷、異辛烷、異壬烷、異癸烷、環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、新戊烷、十二烷、異十二烷、環十三烷、己基環己烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、異十三烷、4-甲基十二烷、異十四烷、異十五烷、異十六烷、2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷、異十七烷、

異十八烷、異十九烷、2,6,10,14-四甲基十七烷、環十三烷、庚基環己烷、正辛基環己烷、環十五烷、壬基環己烷、癸基環己烷、十五烷基環己烷、十六烷基環己烷、十七烷基環己烷、十八烷基環己烷等。

該等內包成分可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0047】本發明之一態樣所用之熱膨脹性粒子於23℃下之膨脹前的平均粒徑較好為3~100 μm ，更好為4~70 μm ，又更好為6~60 μm ，再更好為10~50 μm 。

又，所謂熱膨脹性粒子之膨脹前的平均粒徑係體積中值粒徑(D₅₀)，意指使用雷射繞射式粒度分佈測定裝置(例如Malvern公司製，製品名「Mastersizer 3000」)測定之膨脹前熱膨脹性粒子的粒子分佈中，自膨脹前之熱膨脹性粒子之粒徑小者起計算的累積體積頻度相當於50%之粒徑。

【0048】本發明之一態樣所用之熱膨脹性粒子於23℃下之膨脹前的90%粒徑(D₉₀)較好為10~150 μm ，更好為20~100 μm ，又更好為25~90 μm ，再更好為30~80 μm 。

又，熱膨脹性粒子之膨脹前的90%粒徑(D₉₀)，意指使用雷射繞射式粒度分佈測定裝置(例如Malvern公司製，製品名「Mastersizer 3000」)測定之膨脹前熱膨脹性粒子的粒子分佈中，自膨脹前之熱膨脹性粒子之粒徑小者起計算的累積體積頻度相當於90%之粒徑。

【0049】本發明所用之熱膨脹性粒子較好係調整為膨脹開始溫度(t)為120~250℃之粒子。熱膨脹性粒子之膨脹開始溫度(t)可藉由適當選擇內包成分種類而調整。

又，本說明書中，熱膨脹性粒子之膨脹開始溫度(t)意指基於以下方法測定之值。

[熱膨脹性粒子之膨脹開始溫度(t)之測定法]

製作於直徑 6.0mm(內徑 5.65mm)、深 4.8mm 之鋁盤中，添加成為測定對象之熱膨脹性粒子 0.5mg，自其上蓋住鋁蓋(直徑 5.6mm，厚 0.1mm)之試料。

使用動態黏彈性測定裝置，對該試料自鋁蓋上部藉由加壓子施加 0.01N 之力之狀態，測定試料高度。接著，以藉由加壓子施加 0.01N 之力之狀態，以 10°C /min 之升溫速度自 20°C 加熱至 300°C，測定加壓子於垂直方向之位移量，將朝正方向之位移開始溫度作為膨脹開始溫度(t)。

【0050】本發明之一態樣所用之熱膨脹性粒子的藉由膨脹開始溫度(t)以上之加熱所致之體積最大膨脹率較好為 1.5~100 倍，更好為 2~80 倍，又更好為 2.5~60 倍，再更好為 3~40 倍。

【0051】熱膨脹性粒子之含量，相對於組成物(y)之有效成分全量(100質量%)，較好為 1~40 質量%，更好為 5~35 質量%，又更好為 10~30 質量%，再更好為 15~25 質量%。

【0052】

(樹脂)

作為組成物(y)所含之樹脂，只要為可形成非黏著性之熱膨脹性基材(Y)之聚合物即可。

又，作為組成物(y)所含之樹脂，可為非黏著性樹脂，亦可為黏著性樹脂。

亦即，組成物(y)所含之樹脂即使為黏著性樹脂，只要在自組成物(y)形成熱膨脹性基材(Y)之過程中，該黏著性樹脂與聚合性化合物進行聚合反應，使所得樹脂成為非黏著性樹脂，而使包含該樹脂之熱膨脹性基材(Y)成為非黏著性即可。

【0053】作為組成物(y)所含之前述樹脂之質量平均分子量(Mw)較好為1000~100萬，更好為1000~70萬，又更好為1000~50萬。

又，該樹脂為具有2種以上構成單位之共聚物時，該共聚物之形態並未特別限定，可為嵌段共聚物、無規共聚物及接枝共聚物之任一者。

【0054】前述樹脂之含量，相對於組成物(y)之有效成分全量(100質量%)，較好為50~99質量%，更好為60~95質量%，又更好為65~90質量%，再更好為70~85質量%。

【0055】又基於黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性，及存在黏著劑層(X2)時，熱膨脹性基材(Y)與黏著劑層(X2)之界面的界面密著性更提高之觀點，作為樹脂組成物(y)所含之前述樹脂，較好包含選自丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂及烯烴系樹脂之1種以上。

又，作為上述丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂，較好為以下之樹脂(U1)。

- 胺基甲酸酯預聚物(UP)與包含(甲基)丙烯酸酯之乙

烯基化合物聚合成之丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂(U1)。

【0056】丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂(U1)係以直鏈胺基甲酸酯預聚物之主鏈為骨架且於直鏈胺基甲酸酯預聚物之兩末端具有源自包含(甲基)丙烯酸酯之乙烯基化合物之構造單位者。

丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂(U1)由於於主鏈骨架之丙烯酸部位間介隔源自直鏈胺基甲酸酯預聚物之部位，故交聯點間距離變長，易使其分子構造成為二次元構造(網狀構造)。

又，由於主鏈之胺基甲酸酯預聚物為直鏈狀，故施加外力時延伸效果高。

進而，具有源自包含(甲基)丙烯酸酯之乙烯基化合物之構造單位的側鏈容易與黏著劑層(X1)所含之黏著性樹脂及黏著劑層(X2)所含之黏著性樹脂絡合之構造。

因此，認為丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂(U1)有助於提高黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性，及存在黏著劑層(X2)時，熱膨脹性基材(Y)與黏著劑層(X2)之界面的界面密著性。

【0057】

[丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂(U1)]

成為丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂(U1)之主鏈的胺基甲酸酯預聚物(UP)舉例為多元醇與多元異氰酸酯之反應物。

又，胺基甲酸酯預聚物(UP)較好使用可進而使用鏈延長劑實施鏈延長反應者。

【0058】作為成為胺基甲酸酯預聚物(UP)之原料的多元醇舉例為例如伸烷基型多元醇、醚型多元醇、酯型多元醇、酯醯胺型多元醇、酯/醚型多元醇、碳酸酯型多元醇等。

該等多元醇可單獨使用，亦可併用2種以上。

作為本發明之一態樣所用之多元醇較好為二醇，更好為酯型二醇、伸烷基型二醇及碳酸酯型二醇，又更好為酯型二醇、碳酸酯型二醇。

【0059】作為酯型二醇舉例為例如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇等之烷二醇；乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇等之烷二醇；等之二醇類選擇之1種或2種以上與鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、二苯基甲烷-4,4'-二羧酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、氯橋酸(Het acid)、馬來酸、富馬酸、依康酸、環己烷-1,3-二羧酸、環己烷-1,4-二羧酸、六氫鄰苯二甲酸、六氫間苯二甲酸、六氫對苯二甲酸、甲基六氫鄰苯二甲酸等之二羧酸及該等之酸酐選擇之1種或2種以上之聚縮合物。

具體而言，舉例為聚己二酸伸乙酯二醇、聚己二酸伸丁酯二醇、聚己二酸六亞甲酯二醇、聚間苯二甲酸六甲亞酯二醇、聚己二酸新戊酯二醇、聚己二酸伸乙基伸丙基酯二醇、聚己二酸伸乙基伸丁基酯二醇、聚己二酸伸丁基六亞甲基酯二醇、聚己二酸二伸乙基酯二醇、聚(聚四亞甲基醚)己二酸酯二醇、聚(3-甲基伸戊基己二酸酯)二醇、聚

壬二酸伸乙酯二醇、聚癸二酸伸乙酯二醇、聚癸二酸伸丁酯二醇、聚癸二酸伸丁酯二醇及聚對苯二甲酸新戊酯二醇等。

【0060】作為伸烷基型二醇舉例為例如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇等之烷二醇；乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇等之烷二醇；聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等之聚烷二醇；聚四甲亞基二醇等之聚氧伸烷二醇等。

【0061】作為碳酸酯型二醇舉例為例如碳酸1,4-四亞甲基酯二醇、碳酸1,5-五亞甲基酯二醇、碳酸1,6-六亞甲基酯二醇、碳酸1,2-伸丙基酯二醇、碳酸1,3-伸丙基酯二醇、碳酸2,2-二甲基伸丙基酯二醇、碳酸1,7-七亞甲基酯二醇、碳酸1,8-八亞甲基酯二醇、碳酸1,4-環己酯二醇等。

【0062】作為成為胺基甲酸酯預聚物(UP)之原料的多元異氰酸酯舉例為芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯、脂環式聚異氰酸酯等。

該等多元異氰酸酯可單獨使用，亦可併用2種以上。

且，該等多元異氰酸酯亦可為三羥甲基丙烷加成型改質體、與水反應之縮二脲型改質體、含有異氰脲酸酯環之異氰脲酸酯型改質體。

【0063】該等中，作為本發明之一態樣所用之多元異氰酸酯，較好為二異氰酸酯，更好為選自4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、2,4-甲苯二異氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲

苯二異氰酸酯(2,6-TDI)、六亞甲基二異氰酸酯(HMDI)及脂環式二異氰酸酯中之1種以上。

【0064】作為脂環式二異氰酸酯舉例為例如3-異氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(異佛爾酮二異氰酸酯, IPDI)、1,3-環戊烷二異氰酸酯、1,3-環己烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯等, 較好為異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)。

【0065】本發明之一態樣中, 作為成為丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂(U1)之主鏈的胺基甲酸酯預聚物(UP)係二醇與二異氰酸酯之反應物, 較好為於兩末端具有乙烯性不飽和基之直鏈胺基甲酸酯預聚物。

作為於該直鏈胺基甲酸酯預聚物之兩末端導入乙烯性不飽和基之方法, 舉例為使二醇與二異氰酸酯化合物反應而成之直鏈胺基甲酸酯預聚物之末端的NCO基與(甲基)丙烯酸羥基烷酯反應之方法。

【0066】作為(甲基)丙烯酸羥基烷酯舉例為例如(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯等。

【0067】作為成為丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂(U1)之側鏈的乙烯基化合物至少包含(甲基)丙烯酸酯。

作為(甲基)丙烯酸酯, 較好為選自(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸羥基烷酯之1種以上, 更好併用(甲基)丙烯

酸烷酯及(甲基)丙烯酸羥基烷酯。

【0068】併用(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸羥基烷酯時，相對於(甲基)丙烯酸烷酯100質量份，作為(甲基)丙烯酸羥基烷酯之調配比例，較好為0.1~100質量份，更好為0.5~30質量份，又更好為1.0~20質量份，再更好為1.5~10質量份。

【0069】作為該(甲基)丙烯酸烷酯所具有之烷基碳數較好為1~24，更好為1~12，又更好為1~8，再更好為1~3。

【0070】又，作為(甲基)丙烯酸羥基烷酯，舉例為與用以於上述直鏈胺基甲酸酯預聚物之兩末端導入乙烯性不飽和基所用之(甲基)丙烯酸羥基烷酯相同者。

【0071】作為(甲基)丙烯酸烷酯以外之乙烯基化合物，舉例為例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等之芳香族羥系乙烯基化合物；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚等之乙烯醚類；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、(甲基)丙烯腈、N-乙烯基吡咯啉酮、(甲基)丙烯酸、馬來酸、富馬酸、依康酸、甲基(丙烯醯胺)等之含極性基之單體；等。

該等可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0072】作為乙烯基化合物中之(甲基)丙烯酸酯之含量，相對於該乙烯基化合物之全量(100質量%)，較好為40~100質量%，更好為65~100質量%，又更好為80~100質量%，再更好為90~100質量%。

【0073】作為乙烯基化合物中之(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸羥基烷酯之合計含量，相對於該乙烯基化合

物之全量(100質量%)，較好為40~100質量%，更好為65~100質量%，又更好為80~100質量%，再更好為90~100質量%。

【0074】本發明之一態樣所用之丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂(U1)係將胺基甲酸酯預聚物(UP)與包含(甲基)丙烯酸酯之乙烯基化合物混合，使兩者聚合而得。

該聚合中，較好進而添加自由基起始劑進行。

【0075】本發明之一態樣所用之丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂(U1)中，源自胺基甲酸酯預聚物(UP)之構成單位(u11)與源自乙烯基化合物之構成單位(u12)之含量比[(u11)/(u12)]，以質量比計，較好為10/90~80/20，更好為20/80~70/30，又更好為30/70~60/40，再更好為35/65~55/45。

【0076】

[烯烴系樹脂]

作為組成物(y)所含之樹脂較佳者，作為烯烴系樹脂，係至少具有源自烯烴單體之構成單位的聚合物。

作為上述烯烴單體，較好為碳數2~8之 α -烯烴，具體而言舉例為乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯、1-己烯等。

該等中，較好為乙烯及丙烯。

【0077】作為具體之烯烴系樹脂舉例為例如超低密度聚乙烯(VLDPE，密度：880kg/m³以上且未滿910kg/m³)、低密度聚乙烯(LDPE，密度：910kg/m³以上且未滿915kg/m³)、中密度聚乙烯(MDPE，密度：915kg/m³以上且

未滿 942kg/m^3)、高密度聚乙烯(HDPE，密度： 942kg/m^3 以上)、直鏈狀低密度聚乙烯等之聚乙烯樹脂；聚丙烯樹脂(PP)；聚丁烯樹脂(PB)；乙烯-丙烯共聚物；烯烴系彈性體(TPO)；聚(4-甲基-1-戊烯)(PMP)；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)；乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)；乙烯-丙烯-(5-亞乙基-2-降冰片烯)等之烯烴系三元共聚物；等。

【0078】本發明之一態樣中，烯烴系樹脂亦可為進而施以選自酸改質、羥基改質、及丙烯酸改質之1種以上改質之改質烯烴系樹脂。

【0079】例如作為對烯烴系樹脂施以酸改質之酸改質烯烴系樹脂，舉例為對上述之無改質烯烴系樹脂接枝聚合不飽和羧酸或其酸酐而成之改質聚合物。

作為上述不飽和羧酸或其酸酐舉例為例如馬來酸、富馬酸、依康酸、檸康酸、戊烯二酸、四氫鄰苯二甲酸、烏頭酸、(甲基)丙烯酸、馬來酸酐、依康酸酐、戊烯二酸酐、檸康酸酐、烏頭酸酐、降冰片烯二羧酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐等。

又，不飽和羧酸或其酸酐可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0080】作為對烯烴系樹脂施以丙烯酸改質之丙烯酸改質烯烴系樹脂，舉例為對主鏈的上述無改質烯烴系樹脂接枝聚合作為側鏈之(甲基)丙烯酸烷酯之改質聚合物。

作為上述(甲基)丙烯酸烷酯所具有的烷基之碳數較好為1~20，更好為1~16，又更好為1~12。

作為上述(甲基)丙烯酸烷酯舉例為例如與作為後述之單體(a1')而可選擇之化合物相同者。

【0081】 作為對烯烴系樹脂施以羥基改質之羥基改質烯烴系樹脂，舉例為對主鏈的上述無改質烯烴系樹脂接枝聚合含羥基之化合物之改質聚合物。

作為上述含羥基之化合物舉例為例如(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯等之(甲基)丙烯酸羥基烷酯類；乙烯醇、烯丙醇等之不飽和醇類等。

【0082】

[丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂及烯烴系樹脂以外之樹脂]

本發明之一態樣中，組成物(y)中，在不損及本發明效果之範圍內，可含有丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂及烯烴系樹脂以外之樹脂。

作為此等樹脂舉例為例如聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚乙烯醇等之乙烯系樹脂；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之聚酯系樹脂；聚苯乙烯；丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物；三乙酸纖維素；聚碳酸酯；不相當於丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂之聚胺基甲酸酯；聚砜；聚醚醚酮；聚醚砜；聚苯硫醚；聚醚醯亞胺；聚醯亞胺等之聚醯亞胺系樹脂；聚醯胺系樹脂；丙烯酸樹脂；氟系樹脂等。

【0083】 惟，基於更提高黏著劑層(X1)與熱膨脹性基

材(Y)之界面密著性之觀點，及存在黏著劑層(X2)時，基於更提高熱膨脹性基材(Y)與黏著劑層(X2)之界面的界面密著性之觀點，組成物(y)中之丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂及烯烴系樹脂以外之樹脂含有比例較少較好。

作為丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂及烯烴系樹脂以外之樹脂含有比例，相對於組成物(y)中所含之樹脂全量100質量份，較好為未滿30質量份，更好未滿20質量份，又更好未滿10質量份，再更好未滿5質量份，又再更好未滿1質量份。

【0084】

(交聯劑)

本發明之一態樣中，組成物(y)包含丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂時，為使丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂交聯，更好進而含有交聯劑。

作為該交聯劑較好為例如作為交聯劑之異氰酸酯系化合物。

作為交聯劑之異氰酸酯系化合物若為與前述丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂之官能基反應，而形成交聯構造者，則可使用各種異氰酸酯系化合物。

作為該異氰酸酯系化合物，較好為每1分子具有2個以上異氰酸酯基之聚異氰酸酯化合物。

【0085】作為聚異氰酸酯化合物舉例為例如二異氰酸酯化合物、三異氰酸酯化合物、四異氰酸酯化合物、五異氰酸酯化合物、六異氰酸酯化合物等。更具體而言，舉例

為甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯等之芳香族聚異氰酸酯化合物；二環己基甲烷-4,4-二異氰酸酯、二環戊烷三異氰酸酯、伸環戊基二異氰酸酯、伸環己基二異氰酸酯、甲基伸環己基二異氰酸酯、氫化二甲苯二異氰酸酯等之脂環式異氰酸酯化合物；五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯等之脂肪族異氰酸酯化合物等。

又，亦可使用該等異氰酸酯化合物之縮二脲體、異氰脲酸酯體、或該等異氰酸酯化合物與乙二醇、三羥甲基丙烷、蓖麻油等之非芳香族性低分子含活性氫之化合物之反應物的加成體等之改質體。

【0086】 該等異氰酸酯系化合物中，較好為脂肪族異氰酸酯化合物，更好為脂肪族二異氰酸酯化合物，又更好為五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、七亞甲基二異氰酸酯。

組成物(y)中，異氰酸酯系化合物可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0087】 組成物(y)中，前述丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂與作為交聯劑之異氰酸酯系化合物之含有比例，以固形分比計相對於前述丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂之合計100質量份，作為交聯劑之異氰酸酯系化合物較好為1~30質量份，更好為2~20質量份，又更好為3~15質量份。

【0088】

(觸媒)

本發明之一態樣中，組成物(y)包含丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂及前述交聯劑時，組成物(y)更好與前述交聯劑一起含有觸媒。

作為該觸媒較好為金屬系觸媒，更好為具有丁基之錫系化合物除外之金屬系觸媒。

作為該金屬系觸媒舉例為例如錫系觸媒、鉍系觸媒、鈦系觸媒、釩系觸媒、鉻系觸媒、鋁系觸媒、鎳系觸媒等。該等中，較好為錫系觸媒或鉍系觸媒，更好為具有丁基之錫系化合物除外之錫系觸媒或鉍系觸媒。

【0089】錫系觸媒為錫的有機金屬化合物，舉例為具有烷氧化物、羧酸酯、螯合劑等之構造的化合物，較好為該等金屬之乙醯丙酮錯合物、乙醯丙酮酸酯、辛酸化合物或環烷酸化合物等。

且，同樣地，鉍系觸媒、鈦系觸媒、釩系觸媒、鉻系觸媒、鋁系觸媒或鎳系觸媒分別為鉍、鈦、釩、鉻、鋁或鎳之有機金屬化合物，舉例為具有烷氧化物、羧酸酯、螯合劑等之構造的化合物，較好舉例為該等金屬之乙醯丙酮錯合物、乙醯丙酮酸酯、辛酸化合物或環烷酸化合物等。

【0090】作為金屬之乙醯丙酮錯合物之具體例舉例為乙醯丙酮錫、乙醯丙酮鈦、乙醯丙酮釩、乙醯丙酮鉻、乙醯丙酮鋁、乙醯丙酮鎳等。

作為乙醯丙酮酸酯之具體例舉例為乙醯丙酮酸錫、乙醯丙酮酸鉍、乙醯丙酮酸鈦、乙醯丙酮酸釩、乙醯丙酮酸

鋅、乙醯丙酮酸鋁、乙醯丙酮酸鎳等。

作為辛酸化合物之具體例舉例為2-乙基己酸鈹、2-乙基己酸鎳、2-乙基己酸鋅、2-乙基己酸錫等。

作為環烷酸化合物之具體例舉例為環烷酸鈹、環烷酸鎳、環烷酸鋅、環烷酸錫等。

【0091】作為錫系觸媒，較好為以通式 $R_xSn(L)_{(4-x)}$ (該通式中，R為碳數1~25之烷基，較好為碳數1~3或5~25之烷基、或芳基，L為烷基及芳基以外之有機基、或無機基，x為1、2或4)表示之錫化合物。

【0092】前述通式 $R_xSn(L)_{(4-x)}$ 中，R的烷基更好為碳數5~25之烷基，又更好為碳數5~20之烷基，R的芳基碳數並未特別限制，但較好為碳數6~20之芳基。1分子中存在2以上之複數R時，各R可相同亦可不同。

且，L較好為碳數2~20之脂肪族羧酸、芳香族羧酸、芳香族磺酸，更好為碳數2~20之脂肪族羧酸。作為碳數2~20之脂肪族羧酸，舉例為碳數2~20之脂肪族單羧酸、碳數2~20之脂肪族二羧酸等。1分子中存在2以上之複數L時，各L可相同亦可不同。

【0093】組成物(y)中，前述觸媒可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

組成物(y)中，前述丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂與觸媒之含有比例，相對於前述丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂之合計100質量份，觸媒以固形分換算較好為0.001~5質量份，更好為0.01~3質量份，又更好為0.1~2質量份。

【0094】

(基材用添加劑)

本發明之一態樣所用之組成物(y)，在不損及本發明效果之範圍內，亦可含有一般黏著薄片所具有之基材中所含之基材用添加劑。

作為此等基材用添加劑舉例為例如紫外線吸收劑、光安定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、滑劑、抗黏連劑、著色劑等。

又，該等基材用添加劑各可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

含有該等基材用添加劑時，各基材用添加劑之含量，相對於組成物(y)中含有之自丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂及烯烴系樹脂所成之群選擇之樹脂全量100質量份，較好為0.0001~20質量份，更好為0.001~10質量份。

【0095】

(稀釋溶劑)

本發明之一態樣中，組成物(y)亦可與前述各種有效成分一起含有作為稀釋溶劑之水或有機溶劑，而設為溶液形態。

作為有機溶劑舉例為例如甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、甲醇、乙醇、異丙醇、第三丁醇、第二丁醇、乙醯基丙酮、環己酮、正己烷、環己烷等。

又，該等稀釋溶劑可單獨使用，亦可組合2種以上使

用。

【0096】組成物(y)含有稀釋溶劑而為溶液形態時，作為組成物(y)之有效成分濃度，分別獨立較好為0.1~60質量%，更好為0.5~50質量%，又更好為1.0~40質量%。

【0097】

[黏著劑層(X1)]

本發明之黏著薄片所具有之黏著劑層(X1)係使由包含黏著性樹脂之組成物(x1)所成之塗膜(x1')乾燥而形成之層，具有黏著性。

【0098】本發明之一態樣中，熱膨脹性粒子之膨脹前於23℃之黏著劑層(X1)之黏著表面的黏著力較好為0.1~10.0N/25mm，更好為0.2~8.0N/25mm，又更好為0.4~6.0N/25mm，再更好為0.5~4.0N/25mm。

該黏著力若為0.1N/25mm以上，則可充分固定半導體晶片等之被黏著體。

另一方面，該黏著力若為10.0N/25mm以下，則剝離時，藉由加熱至膨脹開始溫度(t)，以稍許力即可容易剝離。

又，上述黏著力意指藉由實施例中記載之方法測定之值。

【0099】黏著劑層(X1)之形成材料的組成物(x1)包含黏著性樹脂。又，本發明之一態樣中，組成物(x1)所含之黏著性樹脂以外之成分，可根據本發明之黏著薄片之使用用途而適當調整。

例如，本發明一態樣中，基於成為黏著力更提高之黏著薄片之觀點，組成物(x1)可進而含有黏著賦予劑及/或交聯劑，除該等以外，亦可含有稀釋溶劑及/或一般黏著劑中使用之黏著劑用添加劑。

又，本發明之黏著薄片藉由使熱膨脹性基材(Y)含有熱膨脹性粒子，而發揮加熱剝離性，故黏著劑層(X1)形成材料之組成物(x1)並無必要包含熱膨脹性粒子。但，基於輔助加熱剝離性之目的，在不損及本發明效果之範圍內，組成物(x1)亦可少量含有熱膨脹性粒子，熱膨脹性粒子之含量，相對於組成物(x1)之有效成分全量(100質量%)，較好為0~50質量%，更好為0~20質量%，又更好為0~10質量%。

【0100】

(黏著性樹脂)

作為黏著性樹脂之質量平均分子量(Mw)，基於提高黏著力之觀點，較好為1萬~200萬，更好為2萬~150萬，又更好為3萬~100萬。

作為組成物(x1)所含之黏著性樹脂舉例為例如滿足作為前述之黏著性樹脂之黏著力的丙烯酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚異丁烯系樹脂等之橡膠系樹脂、聚酯系樹脂、烯烴系樹脂、矽氧系樹脂、聚乙烯醚系樹脂等。

該等黏著性樹脂可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

且該等黏著性樹脂為具有2種以上之構成單位之共聚

物時，該共聚物之形態並未特別限定，可為嵌段共聚物、無規共聚物、及接枝共聚物之任一者。

再者，基於更提高黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性之觀點，該等黏著性樹脂較好為不具有聚合性官能基之紫外線非硬化型黏著性樹脂。

【0101】組成物(x1)中之黏著性樹脂含量，相對於組成物(x1)之有效成分全量(100質量%)，較好為30~99.99質量%，更好為40~99.95質量%，又更好為50~99.90質量%，再更好為55~99.80質量%，又再更好為60~99.50質量%。

【0102】

{丙烯酸系樹脂}

本發明之一態樣中，基於更提高黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性之觀點，組成物(x1)所含之黏著性樹脂較好包含丙烯酸系樹脂。

作為黏著性樹脂中之丙烯酸系樹脂含有比例，基於更提高界面密著性之觀點，相對於組成物(x1)所含之黏著性樹脂全量(100質量%)，較好為30~100質量%，更好為50~100質量%，又更好為70~100質量%，再更好為85~100質量%。

【0103】作為可使用作為黏著性樹脂之丙烯酸系樹脂，舉例為包含源自具有直鏈或分支鏈之烷基的(甲基)丙烯酸烷酯之構成單位的聚合物，包含源自具有環狀構造之(甲基)丙烯酸酯之構成單位之聚合物等。

【0104】丙烯酸系樹脂之質量平均分子量(Mw)，較

好為10萬~150萬，更好為20萬~130萬，又更好為35萬~120萬，再更好為50萬~110萬。

【0105】作為本發明一態樣所用之丙烯酸系樹脂，較好為具有源自(甲基)丙烯酸烷酯(a1') (以下亦稱為「單體(a1')」)之構成單位(a1)之丙烯酸系聚合物(A0)，更好為與構成單位(a1)一起具有源自含官能基之單體(a2') (以下亦稱為「單體(a2')」)之構成單位(a2)之丙烯酸系共聚物(A1)。

【0106】作為單體(a1')所具有之烷基的碳數，基於提高黏著特性之觀點，較好為1~24，更好為1~12，又更好為1~8，再更好為4~6。

又，單體(a1')所具有之烷基可為直鏈烷基，亦可為分支鏈烷基。

【0107】作為單體(a1')，舉例為例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

該等單體(a1')可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

作為單體(a1')，較好為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯，更好為(甲基)丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸丁酯。

【0108】構成單位(a1)之含量，相對於丙烯酸系聚合物(A0)或丙烯酸系共聚物(A1)之全構成單位(100質量%)，較好為50~100質量%，更好為60~99.9質量%，又更好為70~99.5質量%，再更好為80~99.0質量%。

【0109】單體(a2')所具有之官能基係指可與後述之組成物(x1)可含有之交聯劑反應，可成為交聯起點之官能基或具有交聯促進效果之官能基，舉例為例如羥基、羧基、胺基、環氧基等。

亦即，作為單體(a2')舉例為例如含羥基之單體、含羧基之單體、含胺基之單體、含環氧基之單體等。

該等單體(a2')可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

作為單體(a2')較好為含羥基之單體及含羧基之單體。

【0110】作為含羥基之單體舉例為例如(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯等之(甲基)丙烯酸羥基烷酯類；乙烯醇、烯丙醇等之不飽和醇類等。

【0111】作為含羧基之單體舉例為例如(甲基)丙烯酸、巴豆酸等之乙烯性不飽和單羧酸；富馬酸、依康酸、馬來酸、檸康酸等之乙烯性不飽和二羧酸及其酸酐；水楊酸2-(丙烯酸醯氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-羧基乙酯等。

作為單體(a2')，較好為(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯。

【0112】構成單位(a2)之含量，相對於前述丙烯酸系共聚物(A1)之全構成單位(100質量%)，較好為0.1~40質量%，更好為0.3~30質量%，又更好為0.5~20質量%，再更好為0.7~10質量%。

【0113】丙烯酸系共聚物(A1)亦可進而具有源自單體(a1')及(a2')以外之其他單體(a3')之構成單位(a3)。

又，丙烯酸系共聚物(A1)中，構成單位(a1)及構成單位(a2)之含量，相對於丙烯酸系共聚物(A1)之全構成單位(100質量%)，較好為70~100質量%，更好為80~100質量%，又更好為90~100質量%，再更好為95~100質量%。

【0114】作為單體(a3')舉例為例如乙烯、丙烯、異丁烯等之烯烴類；氯乙烯、偏氯乙烯等之鹵化烯烴類；丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等之二烯系單體類；(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸醯亞胺酯等之具有環狀構造之(甲基)丙烯酸酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯基嗎啉、N-乙烯基吡咯啉酮等。

作為單體(a3')較好為乙酸乙烯酯。

【0115】

{胺基甲酸酯系樹脂}

可作為黏著性樹脂使用之胺基甲酸酯系樹脂若為主鏈及側鏈之至少一者具有1個以上胺基甲酸酯鍵及脲鍵之聚合物，則並未特別限制。

作為具體之胺基甲酸酯系樹脂舉例為例如多元醇與多元異氰酸酯化合物反應所得之胺基甲酸酯系預聚物(UX)等。

又，胺基甲酸酯系預聚物(UX)亦可進而使用鏈延長劑

實施鏈延長反應所得者。

【0116】作為胺基甲酸酯系樹脂之質量平均分子量(Mw)較好為1萬~20萬，更好為1.2萬~15萬，又更好為1.5萬~10萬，再更好為2萬~7萬。

【0117】作為成為胺基甲酸酯系預聚物(UX)之原料的多元醇舉例為例如聚伸烷基型多元醇、聚醚型多元醇、聚酯型多元醇、聚酯醯胺型多元醇、聚酯/聚醚型多元醇、聚碳酸酯型多元醇等之多元醇化合物，但若為多元醇，則未特別限定，亦可為2官能多元醇、3官能多元醇。

該等多元醇可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

該等多元醇中，基於取得容易性、反應性等之觀點，較好為二醇，更好為伸烷基型二醇。

【0118】作為伸烷基型二醇舉例為例如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇等之烷二醇；乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇等之烷二醇；聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等之聚烷二醇；聚四甲亞基二醇等之聚氧伸烷二醇；等。

該等伸烷基型二醇中，基於進而與鏈延長劑進行反應時抑制凝膠化之觀點，較好為質量平均分子量(Mw)係1,000~3,000之二醇。

【0119】作為成為胺基甲酸酯系預聚物(UX)之原料的多元異氰酸酯化合物舉例為芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯、脂環式聚異氰酸酯等。

作為芳香族聚異氰酸酯舉例為1,3-伸苯基二異氰酸

酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、2,4-甲苯二異氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲苯二異氰酸酯(2,6-TDI)、4,4'-甲苯胺二異氰酸酯、2,4,6-三異氰酸酯基甲苯、1,3,5-三異氰酸酯基苯、二苯胺二異氰酸酯、4,4'-二苯基醚二異氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三異氰酸酯、1,4-四甲基二甲苯二異氰酸酯、1,3-四甲基二甲苯二異氰酸酯等。

作為脂肪族聚異氰酸酯舉例為例如三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HMDI)、五亞甲基二異氰酸酯、1,2-伸丙基二異氰酸酯、2,3-伸丁基二異氰酸酯、1,3-伸丁基二異氰酸酯、十二亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯等。

作為脂環式聚異氰酸酯舉例為例如3-異氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(IPDI：異佛爾酮二異氰酸酯)、1,3-環戊烷二異氰酸酯、1,3-環己烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、1,4-雙(異氰酸酯基甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸酯基甲基)環己烷等。

又，該等多元異氰酸酯化合物亦可為前述聚異氰酸酯之三羥甲基丙烷加成型改質體、與水反應之縮二脲型改質體、含有異氰脲酸酯環之異氰脲酸酯型改質體。

【0120】該等多元異氰酸酯化合物中，基於獲得黏著物性優異之胺基甲酸酯系預聚物之觀點，較好為選自4,4'-

二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、2,4-甲苯二異氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲苯二異氰酸酯(2,6-TDI)、六亞甲基二異氰酸酯(HMDI)、3-異氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基環己烷二異氰酸酯(IPDI)及該等之改質體中之1種以上，基於耐候性之觀點，更好為選自HMDI、IPDI及該等之改質體中之1種以上。

【0121】胺基甲酸酯系預聚物(UX)中之異氰酸酯基含量(NCO%)於依據JIS K1603-1：2007測定之值中，較好為0.5~12質量%，更好為1~4質量%。

【0122】作為鏈延長劑，較好為具有2個之羥基及胺基之至少一者的化合物，或具有3個以上之羥基及胺基之至少一者的化合物。

【0123】作為具有2個之羥基及胺基之至少一者的化合物，較好為選自脂肪族二醇、脂肪族二胺、烷醇胺、雙酚、芳香族二胺所成之群中之至少1種化合物。

作為脂肪族二醇舉例為例如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇等之烷二醇；乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇等之烷二醇；等。

作為脂肪族二胺舉例為例如乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺等。

作為烷醇胺舉例為例如單乙醇胺、單丙醇胺、異丙醇胺等。

作為雙酚舉例為例如雙酚A等。

作為芳香族二胺舉例為例如二苯基甲烷二胺、甲苯二胺、二甲苯二胺等。

【0124】具有3個以上之羥基及胺基之至少一者的化合物舉例為例如三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等之多元醇；1-胺基-2,3-丙二醇、1-甲胺基-2,3-丙二醇、N-(2-羥基丙基乙醇胺)等之胺基醇；四甲基二甲苯二胺之環氧乙烷或環氧丙烷加成物；等。

【0125】

{聚異丁烯系樹脂}

可作為黏著性樹脂使用之聚異丁烯系樹脂(以下亦稱為「PIB系樹脂」)若為於主鏈及側鏈之至少一者具有聚異丁烯骨架之樹脂，則未特別限制。

【0126】PIB系樹脂之質量平均分子量(Mw)較好為2萬以上，更好為3萬~100萬，又更好為5萬~80萬，再更好為7萬~60萬。

【0127】作為PIB系樹脂，舉例為例如異丁烯之均聚物的聚異丁烯、異丁烯與異戊二烯之共聚物、異丁烯與正丁烯之共聚物、異丁烯與丁二烯之共聚物、及該等共聚物經溴化或氯化等之鹵化丁基橡膠等。

【0128】又，PIB系樹脂為共聚物時，由異丁烯所成之構成單位於全構成單位中為包含最多者。

由異丁烯所成之構成單位含量，相對於PIB系樹脂之全構成單位(100質量%)，較好為80~100質量%，更好為90~100質量%，又更好為95~100質量%。

該等 PIB 系樹脂可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

【0129】且，使用 PIB 系樹脂時，較好併用質量平均分子量 (M_w) 高的 PIB 系樹脂與質量平均分子量 (M_w) 低的 PIB 系樹脂。

更具體而言，較好併用質量平均分子量 (M_w) 為 27 萬~60 萬的 PIB 系樹脂 (p1) (以下亦稱為「PIB 系樹脂 (p1)」) 與質量平均分子量 (M_w) 為 5 萬~25 萬的 PIB 系樹脂 (p2) (以下亦稱為「PIB 系樹脂 (p2)」)。

藉由使用質量平均分子量 (M_w) 高的 PIB 系樹脂 (p1)，所形成之黏著劑層的耐久性及耐候性提高，並且亦可提高黏著力。

又，藉由使用質量平均分子量 (M_w) 低的 PIB 系樹脂 (p2)，與 PIB 系樹脂 (p1) 之相溶性良好，可適度使 PIB 系樹脂 (p1) 可塑化，可提高黏著劑層對於被接著體之濡濕性，可提高黏著物性、柔軟性等。

【0130】PIB 系樹脂 (p1) 之質量平均分子量 (M_w) 較好為 27 萬~60 萬，更好為 29 萬~48 萬，又更好為 31 萬~45 萬，再更好為 32 萬~40 萬。

PIB 系樹脂 (p2) 之質量平均分子量 (M_w) 較好為 5 萬~25 萬，更好為 8 萬~23 萬，又更好為 14 萬~22 萬，再更好為 18 萬~21 萬。

【0131】相對於 PIB 系樹脂 (p1) 100 質量份的 PIB 系樹脂 (p2) 之含有比例，較好為 5~55 質量份，更好為 6~40 質量份，又更好為 7~30 質量份，再更好為 8~20 質量份。

【 0132】

{ 烯烴系樹脂 }

可作為黏著性樹脂使用之烯烴系樹脂若為具有源自乙烯、丙烯等之烯烴化合物的構成單位之聚合物，則未特別限制。

該烯烴系樹脂可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

作為具體之烯烴系樹脂舉例為例如低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、及線狀低密度聚乙烯等之聚乙烯、聚丙烯、乙烯與丙烯之共聚物、乙烯與其他 α -烯烴之共聚物、丙烯與其他 α -烯烴之共聚物、乙烯與丙烯與其他 α -烯烴之共聚物、乙烯與其他乙烯性不飽和單體之共聚物(乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸烷酯共聚物等)等。

作為前述 α -烯烴舉例為例如1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯等。

作為前述乙烯性不飽和單體舉例為例如乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烷酯，乙烯醇等。

【 0133】

(黏著賦予劑)

本發明一態樣中，基於成為更提高黏著力之黏著薄片之觀點，組成物(x1)較好進而含有黏著賦予劑。

此處，所謂「黏著賦予劑」係輔助提高黏著性樹脂之黏著力的成分，係指質量平均分子量(Mw)未滿1萬之寡聚物，係與前述黏著性樹脂有所區別者。

黏著賦予劑之質量平均分子量(Mw)較好為400~10,000，更好為500~8,000，又更好為800~5,000。

【0134】作為黏著賦予劑舉例為例如松脂樹脂、松脂酯樹脂、松脂改質酚樹脂等之松脂系樹脂；該等松脂系樹脂經氫化之氫化松脂系樹脂；萜烯樹脂、芳香族改質萜烯樹脂、萜烯酚系樹脂等之萜烯系樹脂；該等萜烯系樹脂經氫化之氫化萜烯系樹脂； α -甲基苯乙烯或 β -甲基苯乙烯等之苯乙烯系單體與脂肪族系單體共聚合所得之苯乙烯系樹脂；該等苯乙烯系樹脂經氫化之氫化苯乙烯系樹脂；石油腦之熱分解所生成之戊烯、異戊二烯、胡椒鹼、1,3-戊二烯等之C5餾分共聚合所得之C5系石油樹脂及該C5系石油樹脂之氫化石油樹脂；石油腦之熱分解所生成之茚、乙烯基甲苯等之C9餾分共聚合所得之C9系石油樹脂及該C9系石油樹脂之氫化石油樹脂；等。

該等黏著賦予劑可單獨使用，亦可組合軟化點或構造不同之2種以上使用。

【0135】黏著賦予劑之軟化點較好為60~170℃，更好為65~160℃，又更好為70~150℃。

又，本說明書中，黏著賦予劑之「軟化點」係指依據JIS K2531測定之值。

又，使用2種以上之複數黏著賦予劑時，該等複數黏著賦予劑之軟化點之加權平均較好屬於前述範圍。

【0136】組成物(x1)中之黏著賦予劑之含量，相對於組成物(x1)中有效成分全量(100質量%)，較好為0.01~65質

量%，更好為0.05~55質量%，又更好為0.1~50質量%，再更好為0.5~45質量%，又再更好為1.0~40質量%。

【0137】組成物(x1)中之黏著性樹脂及黏著賦予劑之合計含量，相對於組成物(x1)中有效成分全量(100質量%)，較好為70質量%以上，更好為80質量%以上，又更好為85質量%以上，再更好為90質量%以上，又再更好為95質量%以上。

【0138】

(交聯劑)

本發明之一態樣中，組成物(x1)較好與具有構成前述構成單位(a1)及(a2)之丙烯酸系共聚物等之具有前述官能基之黏著性樹脂一起進而含有交聯劑。

該交聯劑係與該黏著性樹脂具有之官能基反應，使樹脂彼此交聯者。

【0139】作為交聯劑舉例為例如甲苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等及該等之加成體等之異氰酸酯系交聯劑；以二醇縮水甘油醚等之環氧系交聯劑；六[1-(2-甲基)-氮丙啶基]三磷雜三嗪等之氮丙啶系交聯劑；鋁螯合劑等之螯合劑系交聯劑；等。

該等交聯劑可單獨使用，亦可組合2種以上使用。該等交聯劑中，基於提高凝集力，提高黏著力之觀點，及取得容易性等之觀點，較好為異氰酸酯系交聯劑。

【0140】交聯劑含量，可藉由黏著性樹脂具有之官能基數而適當調整，但例如相對於前述丙烯酸系共聚物等之

前述具有官能基之黏著性樹脂 100 質量份，較好為 0.01~10 質量份，更好為 0.03~7 質量份，又更好為 0.05~5 質量份。

【0141】

(黏著劑用添加劑)

本發明一態樣中，在不損及本發明效果之範圍內，組成物(x1)亦可含有前述黏著賦予劑及交聯劑以外之一般黏著劑所使用之黏著劑用添加劑。

作為該黏著劑用添加劑舉例為例如抗氧化劑、軟化劑(可塑劑)、防鏽劑、顏料、染料、延遲劑、觸媒、紫外線吸收劑等。

又，該等黏著劑用添加劑各可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

含有該等黏著劑用添加劑時，各黏著劑用添加劑之含量，分別獨立為相對黏著性樹脂 100 質量份，較好為 0.0001~20 質量份，更好為 0.001~10 質量份。

【0142】

(稀釋溶劑)

本發明之一態樣中，組成物(x1)可與前述各種有效成分一起含有水或有機溶劑作為稀釋溶劑，作為溶液形態。

作為有機溶劑，舉例為與將前述組成物(y)調製為溶液形態時所使用之有機溶劑相同者。

又，組成物(x1)中所含之稀釋溶劑可單獨使用，亦可組成 2 種以上使用。

【0143】組成物(x1)為含有稀釋溶劑之溶液形態時，

作為組成物(x1)之有效成分濃度較好為0.1~60質量%，更好為0.5~50質量%，又更好為1.0~45質量%。

【0144】

[黏著劑層(X2)]

本發明之一態樣之黏著薄片所具有之黏著劑層(X2)係由包含黏著性樹脂之組成物(x2)形成之層，具有黏著性。

關於黏著劑層(X2)之較佳物性，與黏著劑層(X1)之該等相同。

且，關於黏著劑層(X2)之形成材料的組成物(x2)亦可使用與黏著劑層(X1)之形成材料的組成物(x1)相同者。

【0145】

[剝離材]

作為本發明之一態樣之黏著薄片具有之剝離材13、131、132，係使用雙面經剝離處理之剝離薄片、或單面經剝離處理之剝離薄片等，舉例為於剝離材用之基材上塗佈剝離劑者等。

本發明之一態樣之黏著薄片中，夾持層合體之2片剝離材131及剝離材132較好調整為剝離力之差不同者。

【0146】作為剝離材用基材，舉例為例如上等紙、玻璃紙、牛皮紙等之紙類；聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、聚萘二甲酸乙二酯樹脂等之聚酯樹脂膜，聚丙烯樹脂、聚乙烯樹脂等之烯烴樹脂膜等之塑膠膜；等。

【0147】作為剝離劑舉例為例如矽氧系樹脂、烯烴系

樹脂、異戊二烯系樹脂、丁二烯系樹脂等之橡膠系彈性體、長鏈烷基系樹脂、醇酸系樹脂、氟系樹脂等。

【0148】剝離材厚度並未特別限制，但較好為10~200 μm ，更好為25~170 μm ，又更好為35~80 μm 。

【0149】

<<黏著薄片之製造方法>>

本發明之黏著薄片之製造方法較好為包含下述步驟(1A)及(2A)之方法。

本發明之黏著薄片之製造方法，與以往之製造方法相比，由於可減少製造黏著薄片時之步驟數，故可提高生產性。

· 步驟(1A)：依序直接層合由組成物(x1)所成之塗膜(x1')與由組成物(y)所成之塗膜(y')而形成之步驟。

· 步驟(2A)：使塗膜(x1')及塗膜(y')同時乾燥，依序直接層合黏著劑層(X1)及熱膨脹性基材(Y)而形成層合體之步驟。

以下針對步驟(1A)及(2A)加以說明。

【0150】步驟(1A)中，作為塗膜(x1')及塗膜(y')之形成方法可為例如形成塗膜(x1')後，於塗膜(x1')上形成塗膜(y')之逐次形成之方法，但基於生產性及界面密著性之觀點，較好同時塗佈組成物(x1)及組成物(y)，同時形成塗膜(x1')及塗膜(y')之方法。

又，基於處理性之觀點，較好於剝離材之剝離處理面上形成塗膜(x1')或塗膜(y')。

【0151】逐次形成塗膜(x1')及塗膜(y')時，作為塗佈組成物(x1)及組成物(y)所用之塗佈器舉例為例如旋轉塗佈器、噴霧塗佈器、棒塗佈器、刮刀塗佈器、輥塗佈器、刀輥塗佈器、刮板塗佈器、凹版塗佈器、簾流塗佈器、模嘴塗佈器等。

【0152】作為同時塗佈組成物(x1)及組成物(y)時所用之塗佈器舉例為多層塗佈器，具體而言，舉例為多層簾流塗佈器、多層模嘴塗佈器等。該等中，基於操作性之觀點，較好為多層模嘴塗佈器。

【0153】又，基於容易形成各塗膜，提高生產性之觀點，較好組成物(x1)、組成物(y)分別獨立進而含有稀釋溶劑。

作為稀釋溶劑可使用黏著薄片之欄中說明之前述稀釋溶劑。

且，各組成物中可調配之稀釋溶劑之溶液有效成分濃度如前述黏著薄片之欄中所述。

【0154】又，本步驟(1A)中，形成塗膜(x1')及塗膜(y')之1層以上塗膜後，於後述步驟(2A)之前，亦可施以該塗膜之硬化反應不進行程度之預乾燥處理。

例如，每次形成塗膜(x1')及塗膜(y')之各塗膜時，可每次進行預乾燥處理，亦可於形成塗膜(x1')及塗膜(y')之2層塗膜後，使該2層同時進行預乾燥處理。進行預乾燥時，基於使黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性更良好之觀點，較好形成塗膜(x1')及塗膜(y')之2層塗

膜後，使該2層同時進行預乾燥處理之方法。

本步驟(1A)中，作為進行預乾燥處理時之乾燥溫度，通常係於所形成之塗膜的硬化不進行之程度的溫度範圍內適當選擇，較好未滿步驟(2A)之乾燥溫度。

作為表示「未滿步驟(2A)之乾燥溫度」之規定的具體乾燥溫度較好為10~45℃，更好為10~34℃，又更好為15~30℃。

【0155】步驟(2A)中，使塗膜(x1')及塗膜(y')同時乾燥，形成前述層合體。

該乾燥過程中，於塗膜(x1')及塗膜(y')之界面產生混層，以塗膜(x1')中之黏著性樹脂與塗膜(y')中之樹脂絡合之狀態乾燥硬化，認為可提高黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性。

【0156】步驟(2A)之塗膜乾燥溫度較好為60~150℃，更好為70~145℃，又更好為80~140℃，再更好為90~135℃。

【0157】製造本發明之一態樣的黏著薄片之具有進而含有黏著劑層(X2)之層合體的黏著薄片時，本發明之製造方法若係進而包含於熱膨脹性基材(Y)之與黏著劑層(X1)相反側之表面上形成黏著劑層(X2)之步驟的方法，則未特別限定。舉例為例如以下之實施形態(A)的製造方法及實施形態(B)之製造方法，基於生產性及熱膨脹性基材(Y)與黏著劑層(X2)之界面密著性之觀點，較好為實施形態(B)之製造方法。

【0158】實施形態(A)之製造方法係除前述之步驟(1A)及(2A)以外，包含下述之步驟(3A-1)~(3A-4)。

- 步驟(3A-1)：將包含黏著性樹脂之組成物(x2)加熱熔融，擠出層合於步驟(2A)所得之熱膨脹性基材(Y)之前述表面上之步驟。

- 步驟(3A-2)：於步驟(2A)所得之熱膨脹性基材(Y)之前述表面上形成由包含黏著性樹脂之組成物(x2)所成之塗膜(x2')之步驟。

- 步驟(3A-3)：將包含黏著性樹脂之組成物(x2)加熱熔融，於剝離材之剝離處理面上藉由擠出成形，預先作成黏著劑層(X2)，於步驟(2A)所得之熱膨脹性基材(Y)之前述表面上，直接貼附形成於該剝離材上之黏著劑層(X2)之步驟。

- 步驟(3A-4)：於剝離材之剝離處理面上塗佈包含黏著性樹脂之組成物(x2)而形成塗膜(x2')，使該塗膜(x2')乾燥預先形成黏著劑層(X2)，於步驟(2A)所得之熱膨脹性基材(Y)之前述表面上，直接貼附形成於該剝離材上之黏著劑層(X2)之步驟。

【0159】步驟(3A-2)及(3A-4)中之塗膜(x2')之形成方法舉例為例如旋轉塗佈器、噴霧塗佈器、棒塗佈器、刮刀塗佈器、輥塗佈器、刀輥塗佈器、刮板塗佈器、凹版塗佈器、簾流塗佈器、模嘴塗佈器等。

又，基於容易形成塗膜(x2')，提高生產性之觀點，組成物(x2)較好進而含有前述稀釋溶劑。且組成物(x2)中可

調配稀釋溶劑之溶液的有效成分濃度亦如前述。

【0160】步驟(3A-2)及(3A-4)中之塗膜(x2')之乾燥溫度較好為60~150℃，更好為70~145℃，又更好為80~140℃，再更好為90~135℃。

【0161】步驟(3A-1)~(3A-4)中，基於生產性及熱膨脹性基材(Y)與黏著劑層(X2)之界面密著性之觀點，較好為步驟(3A-2)。

【0162】實施形態(B)之製造方法包含下述步驟(1B)及(2B)。

· 步驟(1B)：依序直接層合由組成物(x1)所成之塗膜(x1')、由組成物(y)所成之塗膜(y')、及由組成物(x2)所成之塗膜(x2')而形成之步驟。

· 步驟(2B)：使塗膜(x1')、塗膜(y')及塗膜(x2')同時乾燥，依序直接層合黏著劑層(X1)、熱膨脹性基材(Y)及黏著劑層(X2)而形成層合體之步驟。

以下針對步驟(1B)及(2B)加以說明。

【0163】步驟(1B)中，作為塗膜(x1')、塗膜(y')及塗膜(x2')之形成方法舉例為例如形成塗膜(x1')後，於塗膜(x1')上形成塗膜(y')，進而於塗膜(y')上形成塗膜(x2')之逐次形成之方法，但基於生產性之觀點，較好同時塗佈組成物(x1)、組成物(y)及組成物(x2)，同時形成塗膜(x1')、塗膜(y')及塗膜(x2')之方法。

又，基於處理性之觀點，較好於剝離材之剝離處理面上形成塗膜(x1')或(x2')。

【0164】作為逐次形成各塗膜時所用之塗佈器舉例為前述各種塗佈器等。

又，作為同時塗佈組成物(x1)、組成物(y)及組成物(x2)時所用之塗佈器舉例為至少可同時塗佈3層以上之多層塗佈器。具體而言，舉例為多層簾流塗佈器、多層模嘴塗佈器等。該等中，基於操作性之觀點，較好為至少可同時塗佈3層以上之多層模嘴塗佈器。

【0165】又，基於容易形成各塗膜，提高生產性之觀點，組成物(x2)、組成物(y)及組成物(x1)較好分別獨立進而含有稀釋溶劑。

作為稀釋溶劑，可使用黏著薄片欄所說明之前述稀釋溶劑。

又，各組成物中可調配稀釋溶劑之溶液的有效成分濃度亦如前述黏著薄片欄所述。

【0166】又，本步驟(1B)中，形成塗膜(x1')、塗膜(y')及塗膜(x2')之1層以上塗膜後，於步驟(2B)之前，亦可施以該塗膜之硬化反應不進行程度之預乾燥處理。

例如，每次形成塗膜(x1')、塗膜(y')及塗膜(x2')之各塗膜時，可每次進行預乾燥處理，亦可於形成塗膜(x1')及塗膜(y')之2層塗膜後，使該2層同時進行預乾燥處理後，形成塗膜(x2')。進行預乾燥時，基於使黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性更良好之觀點，較好形成塗膜(x1')及塗膜(y')之2層塗膜後，使該2層同時進行預乾燥處理之方法。

本步驟(1B)中，作為進行預乾燥處理時之乾燥溫度，通常係於所形成之塗膜的硬化不進行之程度的溫度範圍內適當設定，較好未滿步驟(2B)之乾燥溫度。

作為表示「未滿步驟(2B)之乾燥溫度」之規定的具體乾燥溫度較好為10~45℃，更好為10~34℃，又更好為15~30℃。

【0167】步驟(2B)中，使塗膜(x1')、塗膜(y')及塗膜(x2')同時乾燥，形成前述層合體。

該乾燥過程中，於塗膜(x1')及塗膜(y')之界面產生混層，以塗膜(x1')中之黏著性樹脂與塗膜(y')中之樹脂絡合之狀態乾燥硬化，認為可提高黏著劑層(X1)與熱膨脹性基材(Y)之界面密著性，又於塗膜(y')及塗膜(x2')之界面產生混層，以塗膜(y')中之樹脂與塗膜(x2')中之黏著性樹脂絡合之狀態乾燥硬化，認為可提高熱膨脹性基材(Y)與黏著劑層(X2)之界面密著性者。

【0168】步驟(2B)之塗膜乾燥溫度較好為60~150℃，更好為70~145℃，又更好為80~140℃，再更好為90~135℃。

【0169】

<<黏著薄片之用途>>

本發明之黏著薄片可使用作為建材、內裝材、電子零件等之製造步驟時之對象物的暫時固定手段，可較好地使用作為半導體裝置之製造步驟時之半導體晶片之暫時固定手段。尤其，可較好地使用於藉由密封樹脂密封之半導體

晶片之表面上設置再配線層，透過再配線層，將焊料球與半導體晶片電性連接之半導體封裝(稱為 FOWLP(Fan out Wafer Level Package，扇外型晶圓等級封裝))之製造時的暫時固定手段。

[實施例]

【0170】本發明中，藉由以下實施例具體加以說明，但本發明並非限定於以下實施例者。又，以下之製造例及實施例中之物性值係藉由以下方法測定之值。

【0171】

<質量平均分子量(Mw)>

使用凝膠滲透層析裝置(TOSOH股份有限公司製，製品名「HLC-8020」)，於下述條件下測定，使用以標準聚苯乙烯換算所測定之值。

(測定條件)

・管柱：「TSK保護管柱HXL-L」「TSK gel G2500HXL」「TSK gel G2000HXL」「TSK gel G1000HXL」(均為TOSOH股份有限公司製)依序連結者。

- ・管柱溫度：40℃
- ・展開溶劑：四氫呋喃
- ・流速：1.0mL/分鐘

【0172】

<層合體厚度>

使用TECLOCK股份有限公司製之定壓厚度測定器(型號「PG-02J」，標準規格：依據JIS K6783、Z1702、Z1709)測定。

具體而言，對測定對象之黏著薄片測定總厚後，減去預先測定之剝離材厚度所得之值設為「層合體厚度」。

【0173】

<各層厚度>

使用掃描型電子顯微鏡(日立製作所股份有限公司製，製品名「S-4700」)，觀察層合體厚度方向之剖面，測定黏著劑層(X1)、熱膨脹性基材(Y)及黏著劑層(X2)各別相對於層合體厚度之厚度比。

接著，基於各層厚度比，自由上述方法測定之「層合體厚度」之實測值算出各層厚度。

【0174】

<熱膨脹性粒子之平均粒徑(D₅₀)、90%粒徑(D₉₀)>

使用雷射繞射式粒度分佈測定裝置(例如Malvern公司製，製品名「Mastersizer 3000」)，測定23℃下之膨脹前之熱膨脹性粒子的粒子分佈。

接著，將自粒子分佈之粒徑較小者起計算之累積體積頻度相當於50%及90%之粒徑分別設為「熱膨脹性粒子之平均粒徑(D₅₀)」及「熱膨脹性粒子之90%粒徑(D₉₀)」。

【0175】

<探針黏性值>

將成為測定對象之熱膨脹性基材由後述之重剝離膜與

輕剝離膜夾持之狀態以成為厚度 $20\mu\text{m}$ 之方式作成層合體樣品(重剝離膜/熱膨脹性基材/輕剝離膜)。作成之樣品切斷為一邊 10mm 之正方形後，於 23°C 、 $50\%\text{RH}$ (相對溼度)之環境下靜置24小時，將去除重剝離膜與輕剝離膜者作為試驗樣品。

接著，於 23°C 、 $50\%\text{RH}$ (相對溼度)之環境下，使用TACKING試驗機(日本特殊測器股份有限公司製，製品名「NTS-4800」)，依據JIS Z0237：1991測定試驗樣品表面之探針黏性值。

具體而言，將直徑 5mm 之不鏽鋼製之探針以1秒、接觸荷重 $0.98\text{N}/\text{cm}^2$ 接觸試驗樣品之表面後，測定該探針以 $10\text{mm}/\text{秒}$ 之速度，自試驗樣品表面離開時之必要力。接著，將該測定值作為該試驗樣品之探針黏性值。

【0176】

<熱膨脹性基材之儲存模數 E' >

將成為測定對象的熱膨脹性基材作成縱 5mm ×橫 30mm ×厚 $200\mu\text{m}$ 之大小，將去除剝離材者作為試驗樣品。

使用動態黏彈性測定裝置(TA Instrument公司製，製品名「DMAQ800」)，以試驗開始溫度 0°C 、試驗結束溫度 300°C 、升溫速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ，振動數 1Hz 、振幅 $20\mu\text{m}$ 之條件，測定特定溫度下之該試驗樣品之儲存模數 E' 。

【0177】

<界面密著性>

實施例及比較例所製造之黏著薄片切斷成縱 50mm ×橫

30mm之大小。接著，依據 JIS K5600-5-6 進行評價。

藉由以下基準，評價黏著劑層 (X1) 與熱膨脹性基材 (Y) 之界面及黏著劑層 (X2) 與熱膨脹性基材 (Y) 之界面的 2 個界面之密著性。

- A：2個界面均根據 JIS K5600-5-6 之分類為「0(最優良)」。
- B：至少一個界面根據 JIS K5600-5-6 之分類為「1」~「4」。
- F：至少一個界面根據 JIS K5600-5-6 之分類為「5(最差)」。

【0178】

<加熱前後之黏著薄片之黏著力測定>

去除所製作之黏著薄片之輕剝離膜，於露出之黏著劑層 (X2) 之黏著表面上，層合厚 50 μ m 之聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜 (東洋紡股份有限公司製，製品名「Cosmoshine A4100」)，作為附基材之黏著薄片。接著，將該黏著薄片之重剝離膜亦去除，貼附於被黏著體之不鏽鋼板 (SUS 304 360 號研磨)，於 23 $^{\circ}$ C、50%RH (相對溼度) 環境下，靜置 24 小時者作為試驗樣品。

接著，使用上述試驗樣品，於 23 $^{\circ}$ C、50%RH (相對溼度) 環境下，基於 JIS Z0237：2000，藉由 180 $^{\circ}$ 剝離法，以拉伸速度 300mm/分鐘，測定於 23 $^{\circ}$ C 下之黏著力。

又，將上述試驗樣品於加熱板上，於成為熱膨脹性粒子之膨脹開始溫度 (208 $^{\circ}$ C) 以上之 240 $^{\circ}$ C 下加熱 3 分鐘，於

標準環境(23°C、50% RH(相對溼度))靜置60分鐘後，基於 JIS Z0237：2000，藉由180°剝離法，以拉伸速度300mm/分鐘，測定於膨脹開始溫度以上加熱後之黏著力。

又，於無法貼附於被黏著體之不鏽鋼板而難以測定黏著力時，稱為「無法測定」，其黏著力為0(N/25mm)。

【0179】以下製造例之各層形成中所使用之黏著性樹脂、添加劑、熱膨脹性粒子及剝離材之細節如以下。

【0180】

<黏著性樹脂>

・丙烯酸系共聚物(i)：含有具有源自丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)/丙烯酸2-羥基乙酯(HEA)=80.0/20.0(質量比)所成之原料單體之構成單位的Mw60萬之丙烯酸系共聚物之溶液。稀釋溶劑：乙酸乙酯，固形分濃度：40質量%。

・丙烯酸系共聚物(ii)：含有具有源自丙烯酸正丁酯(BA)/甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯酸2-羥基乙酯(HEA)/丙烯酸=86.0/8.0/5.0/1.0(質量比)所成之原料單體之構成單位的Mw60萬之丙烯酸系共聚物之溶液。稀釋溶劑：乙酸乙酯，固形分濃度：40質量%。

<添加劑>

・異氰酸酯交聯劑(i)：TOSOH股份有限公司製，製品名「Coronate L」，固形分濃度：75質量%。

<熱膨脹性粒子>

• 熱膨脹性粒子(i)：KURARAY股份有限公司製，製品名「S2640」，膨脹開始溫度(t)=208℃，平均粒徑(D₅₀)=24μm，90%粒徑(D₉₀)=49μm。

<剝離材>

• 重剝離膜：於LINTEK股份有限公司製，製品名「SP-PET382150」，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜之單面，設置由矽氧系剝離劑所形成之剝離劑層者，厚：38μm。

• 輕剝離膜：於LINTEK股份有限公司製，製品名「SP-PET381031」，PET膜之單面，設置由矽氧系剝離劑所形成之剝離劑層者，厚：38μm。

【0181】

製造例1(組成物(x1)之調製)

於黏著性樹脂的上述丙烯酸系共聚物(i)之固形分100質量份中，調配上述異氰酸酯系交聯劑(i)5.0質量份(固形分比)，以甲苯稀釋，均一攪拌，調製固形分濃度(有效成分濃度)25質量%之組成物(x1)。

【0182】

製造例2(組成物(x2)之調製)

於黏著性樹脂的上述丙烯酸系共聚物(ii)之固形分100質量份中，調配上述異氰酸酯系交聯劑(i)0.8質量份(固形分比)，以甲苯稀釋，均一攪拌，調製固形分濃度(有效成分濃度)25質量%之組成物(x2)。

【 0183】

製造例3(組成物(y)之調製)

(1)胺基甲酸酯預聚物之合成

於氮氣環境下之反應容器內，相對於質量平均分子量1,000之碳酸酯型二醇100質量份(固形分比)，以碳酸酯型二醇之羥基與異佛爾酮二異氰酸酯之異氰酸酯基之當量比成為1/1之方式調配異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)，進而添加甲苯160質量份，於氮氣環境下，邊攪拌邊於80℃反應6小時以上直至異氰酸酯基濃度達到理論量。

其次，添加將甲基丙烯酸2-乙基己酯(2-HEMA) 1.44質量份(固形分比)稀釋於甲苯30質量份之溶液，進而於80℃反應6小時直至兩末端之異氰酸酯基消失，獲得質量平均分子量2.9萬之胺基甲酸酯預聚物。

【 0184】**(2)丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂之合成**

於氮氣環境下之反應容器內，添加上述(1)所得之胺基甲酸酯預聚物100質量份(固形分比)、甲基丙烯酸甲酯(MMA) 117質量份(固形分比)、丙烯酸2-乙基己酯(2-HEMA) 5.1質量份(固形分比)、1-硫代甘醇1.1質量份(固形分比)及甲苯50質量份，邊攪拌邊升溫至105℃。

接著，於反應容器內，進而將自由基起始劑(日本Finechem股份有限公司製，製品名「ABN-E」)2.2質量份(固形分比)以甲苯210質量份稀釋之溶液，維持於105℃之狀態歷時4小時予以滴加。

滴加結束後，於 105°C 反應 6 小時，獲得質量平均分子量 10.5 萬之丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂之溶液。

【0185】

(3) 組成物 (y) 之調製

對於上述 (2) 所得之丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂之溶液之固形分 100 質量份，調配上述異氰酸酯系交聯劑 (i) 6.3 質量份 (固形分比)、作為觸媒之二辛基錫雙 (2-乙基己酸酯) 1.4 質量份 (固形分比) 及上述熱膨脹性粒子 (i)，以甲苯稀釋，均一攪拌，調製固形分濃度 (有效成分濃度) 30 質量 % 之組成物 (y)。

又，相對於所得組成物 (y) 中之有效成分全量 (100 質量 %) 的熱膨脹性粒子 (i) 之含量為 20 質量 %。

【0186】

實施例 1

(1) 塗膜之形成

於剝離材的重剝離膜之剝離劑層上，使用多層模嘴塗佈器 (寬：250mm) 依序同時塗佈製造例 1 調製之組成物 (x1)、製造例 3 調製之組成物 (y) 及製造例 2 調製之組成物 (x2)，依序同時形成塗膜 (x1')、塗膜 (y') 及塗膜 (x2')。

(2) 乾燥處理

使塗膜 (x1')、塗膜 (y') 及塗膜 (x2') 同時於乾燥溫度 125°C 乾燥 60 秒，形成自重剝離膜之剝離劑層起依序直接層合層 (X1)、層 (Y) 及層 (X2) 之層合體。

接著，於露出之層(X2)表面上層合輕剝離膜之剝離劑層，獲得實施例1之黏著薄片。

【0187】

實施例2

以使層(X1)、層(Y)及層(X2)之厚度分別成為表1記載之厚度之方式變更組成物(x1)、組成物(y)及組成物(x2)之塗佈量以外，使用與實施例1同樣方法，獲得實施例2之黏著薄片。

【0188】

比較例1

於剝離材的重剝離膜之剝離劑層上，形成由製造例1調製之組成物(x1)所成之塗膜(x1')，以乾燥溫度110℃乾燥120秒，形成層(X1)。

又，於與層(X1)上之剝離膜另外準備之輕剝離膜之剝離劑層上，形成由製造例3調製之組成物(y)所成之塗膜(y')，以乾燥溫度110℃乾燥120秒，形成層(Y)。

進而，於另外準備之輕剝離膜之剝離劑層上，使用製造例2調製之組成物(x2)，形成塗膜(x2')，以乾燥溫度110℃乾燥120秒，形成層(X2)。

接著，於露出之層(X1)之表面上層合層(Y)，進而去除層(Y)上之輕剝離膜，於露出之層(Y)表面上層合層(X2)，獲得以重剝離膜、層(X1)、層(Y)、層(X2)及輕剝離膜之順序層合之比較例1之黏著薄片。

實施例及比較例所製作之黏著薄片所具有之層合體厚

度及構成該層合體之層(X1)、層(Y)及層(X2)之厚度依據前述方法測定，該測定結果示於表1。

【0189】

[表1]

實施例	層合體之形成方法	各層之形成材料			層合體厚度 [μm]	各層厚度 [μm]			層(Y)之 208℃下之 儲存模數E' [*] [Pa]	層(Y)之 23℃下之 儲存模數E' [*] [Pa]	層(Y)之 探針黏性值 [mN/5mm φ]	評價		
		層(X1)	層(Y)	層(X2)		層(X1)	層(Y)	層(X2)				界面 接著性	加熱前 黏著力 [N/25mm]	加熱後 黏著力 [N/25mm]
實施例1	同時形成塗膜(x1)、塗膜(y)及塗膜(x2)後，同時使三層塗膜乾燥	組成物(x1)	組成物(y)	組成物(x2)	61.4	11.1	40.5	9.8	5.0×10^5	2.0×10^8	0.0	A	0.7	0 無法測定 ※1
實施例2	同時形成塗膜(x1)、塗膜(y)及塗膜(x2)後，同時使三層塗膜乾燥	組成物(x1)	組成物(y)	組成物(x2)	32.8	6.1	21.3	5.4	5.0×10^5	2.0×10^8	0.0	A	0.4	0 無法測定 ※1
比較例1	分別形成層(X1)、層(Y)、層(X2)後層合	組成物(x1)	組成物(y)	組成物(x2)	66.2	12.4	43.2	10.6	5.0×10^5	2.0×10^8	0.0	B	0.5	0 無法測定 ※1

※1 由於試驗樣品無法黏附於被黏著體(SUS板)，故無法測定黏著力。

【0190】由表1可知，實施例1及2之黏著薄片係界面密著力良好，進而加熱前具有良好加著力，但於膨脹開始溫度以上加熱後黏著力降低至無法測定之程度，故證實為剝離時僅以少許力即可容易剝離之結果。

【符號說明】

【0191】

1a、1b：黏著薄片

2a、2b：雙面黏著薄片

10：層合體

11：熱膨脹性基材(Y)

12、121：黏著劑層(X1)

122：黏著劑層(X2)

13、131、132：剝離材

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種黏著薄片之製造方法，前述黏著薄片具有層合體，前述層合體係依序直接層合黏著劑層(X1)及非黏著性的熱膨脹性基材(Y)，前述黏著薄片之製造方法包含下述之步驟：

依序直接層合塗膜(x1')、與塗膜(y')之步驟，其中，前述塗膜(x1')係由組成物(x1)所成，前述組成物(x1)包含黏著劑層(X1)的形成材料的黏著性樹脂，前述塗膜(y')係由組成物(y)所成，前述組成物(y)包含熱膨脹性基材(Y)的形成材料的樹脂及熱膨脹性粒子；

於依序直接層合前述塗膜(x1')、與前述塗膜(y')後，藉由未滿前述熱膨脹性粒子的膨脹開始溫度(t)之溫度來使前述塗膜(x1')及前述塗膜(y')同時進行乾燥而形成前述層合體之步驟，

熱膨脹性基材(Y)滿足下述要件(1)及要件(2)，

要件(1)：在前述熱膨脹性粒子的膨脹開始溫度(t)下的熱膨脹性基材(Y)的儲存模數 $E'(t)$ 為 $1.0 \times 10^7 \text{Pa}$ 以下；

要件(2)：在 23°C 下的熱膨脹性基材(Y)的儲存模數 $E'(23)$ 為 $1.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 以上。

【第 2 項】

如請求項 1 記載之黏著薄片之製造方法，其中，熱膨脹性基材(Y)的厚度為 $5 \sim 140 \mu\text{m}$ 。

【第 3 項】

如請求項 1 或 2 記載之黏著薄片之製造方法，其中，熱膨脹性基材 (Y) 的表面的探針黏性值為未滿 $50\text{mN}/5\text{mm } \phi$ 。

【第 4 項】

如請求項 1 或 2 記載之黏著薄片之製造方法，其中，前述層合體進一步包含黏著劑層 (X2)，並依序直接層合黏著劑層 (X1)、熱膨脹性基材 (Y)、及黏著劑層 (X2)。

【第 5 項】

如請求項 4 記載之黏著薄片之製造方法，其中，包含下述之步驟：

依序直接層合塗膜 (x1')、塗膜 (y')、與塗膜 (x2') 之步驟，其中，前述塗膜 (x1') 係由組成物 (x1) 所成，前述組成物 (x1) 包含黏著劑層 (X1) 的形成材料的黏著性樹脂，前述塗膜 (y') 係由組成物 (y) 所成，前述組成物 (y) 包含熱膨脹性基材 (Y) 的形成材料的樹脂及熱膨脹性粒子，前述塗膜 (x2') 係由組成物 (x2) 所成，前述組成物 (x2) 包含黏著劑層 (X2) 的形成材料的黏著性樹脂；

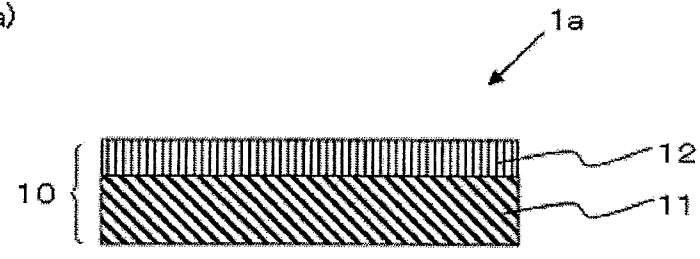
於依序直接層合前述塗膜 (x1')、前述塗膜 (y')、與前述塗膜 (x2') 後，藉由未滿前述熱膨脹性粒子的膨脹開始溫度 (t) 之溫度來使前述塗膜 (x1')、前述塗膜 (y') 及前述塗膜 (x2') 同時進行乾燥而形成前述層合體之步驟。

【第 6 項】

如請求項 1 或 2 記載之黏著薄片之製造方法，其中，前述熱膨脹性粒子在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的膨脹前的平均粒徑為 $3\sim 100\mu\text{m}$ 。

【發明圖式】

圖 1 (a)



(b)

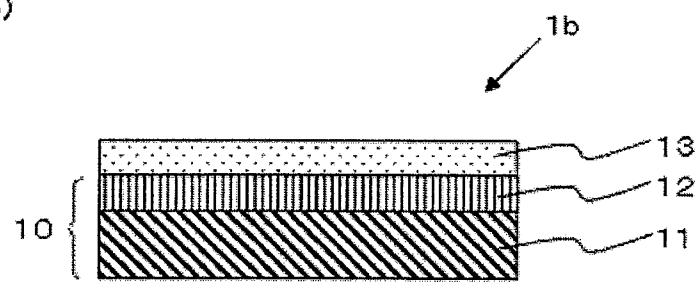
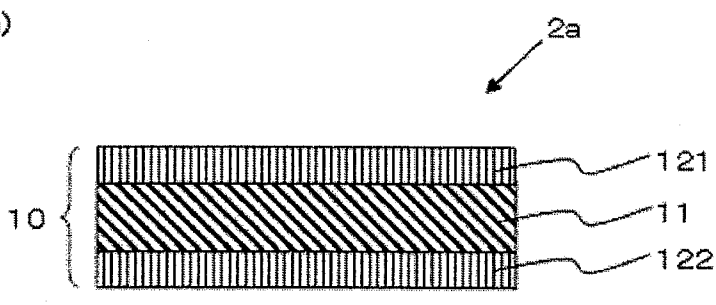


圖 2 (a)



(b)

