

明 細 書

発明の名称： 接着性樹脂組成物、積層体および自己剥離方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着性樹脂組成物、積層体および自己剥離方法に関する。

背景技術

[0002] 従来の自己剥離性を有する接着性樹脂組成物としては以下のものがある。

特許文献 1（特開平 5－4 3 8 5 1 号公報）には、高弾性の感圧接着剤に、発泡剤を配合した剥離性感圧接着剤が記載されている。発泡剤として無機系発泡剤（炭酸アンモニウムなど）、有機系発泡剤（アゾ系化合物など）が用いられ、さらに発泡剤をマイクロカプセル化した熱膨張性微粒子などが記載されている。特許文献 1 には、加熱処理による発泡剤の膨張ないし発泡で接着力が低下すると記載されている。

[0003] 特許文献 2（特開平 1 1－1 6 6 1 6 4 号公報）には、平均粒径 1 8 μ m 以上の熱膨張性微小球（マイクロカプセル）を含む粘着層を有する加熱剥離型粘着シートが記載されている。

[0004] 特許文献 3～4（特開 2 0 0 1－2 0 0 2 3 4 号公報、特開 2 0 0 3－1 5 1 9 4 0 号公報）には、アジド化合物を含む粘着材を、半導体製造プロセスに使用することが記載されている。

[0005] 特許文献 5～8（特開 2 0 0 3－2 3 1 8 7 1 号公報、特開 2 0 0 3－1 7 3 9 8 9 号公報、特開 2 0 0 3－1 7 3 9 9 3 号公報、特開 2 0 0 3－2 3 1 8 6 7 号公報）には、刺激により気体を発生する気体発生剤を含む粘着材が記載されている。気体発生剤として、アゾ化合物、アジド化合物が記載されている。

また、非特許文献 1（雑誌「高分子」5 9 巻 1 2 月号（2 0 1 0 年）9 2 6～9 2 7 ページ）には、UV 感応型の耐熱自己剥離テープが記載されている。

[0006] メルドラム酸骨格を有する化合物等に関する先行文献としては以下のもの

がある。

特許文献9（国際公開公報2010/025983号パンフレット）には、メルドラム酸の骨格を有するポリマーを含有する、低アウトガスのフォトレジストが記載されている。

特許文献10（特開2009-227996号公報）には、メルドラム酸の骨格を有するポリマーが記載されている。

[0007] 非特許文献2（NATURE CHEMISTRY vol.2, March 2010, p.207~212）には、メルドラム酸の骨格を有する化合物が、熱によりケテンと二酸化炭素を発生することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平5-43851号公報

特許文献2：特開平11-166164号公報

特許文献3：特開2001-200234号公報

特許文献4：特開2003-151940号公報

特許文献5：特開2003-231871号公報

特許文献6：特開2003-173989号公報

特許文献7：特開2003-173993号公報

特許文献8：特開2003-231867号公報

特許文献9：国際公開公報2010/025983号パンフレット

特許文献10：特開2009-227996号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：雑誌「高分子」59巻 12月号（2010年）926~927ページ

非特許文献2：NATURE CHEMISTRY vol.2, March 2010, p.207~212

発明の開示

[0010] しかしながら、特許文献 1 ～ 8 に記載の技術は以下の点で課題を有していた。

[0011] アゾ化合物は刺激を与えることで活性ラジカル種が発生するため、ベースになる接着材料が活性ラジカル種によって分解されやすい。そのため、分解した接着材料が被着体に付着したり（糊残り）、分解時に被着体を汚染しやすい。

[0012] また、アジド化合物は衝撃を与えることによっても簡単に分解してしまう上、分解が始まると連鎖反応を起こすため、窒素ガス放出の制御が難しい。なお、アジド化合物もアゾ化合物と同様に、活性ラジカル種の発生による問題が考えられる。

また、無機系発泡剤やマイクロカプセルは、ベースとなる接着材料に溶け込まないので、剥離した際に被着物表面に残ってしまうことがあった。

なお、これらの自己剥離型接着剤に関する先行文献には、メルドラム酸骨格の化合物は記載されていない。

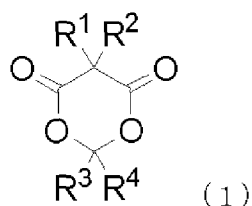
[0013] 特許文献 9、10、非特許文献 2 には、メルドラム酸の骨格を有するポリマーを、自己剥離型接着剤の発泡性粘着ポリマーとして用いた例は記載されていない。

[0014] 本発明は以下に示すことができる。

[1] メルドラム酸誘導体由来の構造を有する発泡性粘着ポリマーを含むことを特徴とする接着性樹脂組成物。

[2] 前記メルドラム酸誘導体は下記一般式（1）

[0015] [化1]



[0016] （式（1）中、R¹およびR²はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換または無置換の炭素

数 2 ～ 10 アルケニル基、置換または無置換の炭素数 2 ～ 10 アルキニル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の炭素数 7 ～ 12 のアリールアルキル基、または置換または無置換のシリル基を表し、 R^1 と R^2 は互いに結合して、環構造を形成していてもよい。 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換または無置換の炭素数 1 ～ 10 アルキル基、置換または無置換の炭素数 2 ～ 10 アルケニル基、置換または無置換の炭素数 2 ～ 10 アルキニル基、置換または無置換のアリール基を表し、 R^3 と R^4 は互いに結合して、環構造を形成していてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^1 と R^2 とが互いに結合して形成される環構造および R^3 と R^4 とが互いに結合して形成される環構造の少なくとも 1 つは、置換基として、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、アジリジル基、チラニル基、オキセタニル基、チエタニル基、イソシアナト基、アミノ基、スルホン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、酸無水物基から選択される反応性官能基を有する。)

で表されることを特徴とする、[1] に記載の接着性樹脂組成物。

[0017] [3] 前記発泡性粘着ポリマーは、メルドラム酸誘導体が、該メルドラム酸誘導体に含まれる反応性官能基を介して結合した接着性樹脂を含んでなることを特徴とする、[1] または [2] に記載の接着性樹脂組成物。

[4] 前記発泡性粘着ポリマーは、

(a) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^1 と R^2 とが互いに結合して形成される環構造、および R^3 と R^4 とが互いに結合して形成される環構造の少なくとも 1 つが、置換基として、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選択される反応性官能基を有する、一般式 (1) で表されるメルドラム酸誘導体由来の構成単位と、

(b) (メタ) アクリル酸誘導体由来の構成単位と、
を含んでなる、[2] または [3] に記載の接着性樹脂組成物。

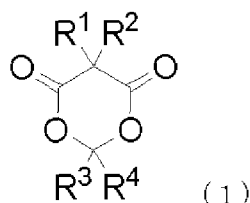
[5] 前記メルドラム酸誘導体は、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも 1 つが、ビニル基を置換基として有するベンジル基である、[4] に記載の

接着性樹脂組成物。

〔6〕 示差走査熱量分析により測定したガラス転移点が40℃以下であることを特徴とする〔1〕乃至〔5〕のいずれかに記載の接着性樹脂組成物。

〔7〕 下記一般式（1）

〔0018〕〔化2〕



〔0019〕（式（1）中、R¹およびR²はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換または無置換の炭素数2～10のアルケニル基、置換または無置換の炭素数2～10アルキニル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の炭素数7～12のアリールアルキル基、または置換または無置換のシリル基を表し、R¹とR²は互いに結合して、環構造を形成していてもよい。R³およびR⁴はそれぞれ独立に、水素原子、置換または無置換の炭素数1～10アルキル基、置換または無置換の炭素数2～10のアルケニル基、置換または無置換の炭素数2～10のアルキニル基、置換または無置換のアリール基を表し、R³とR⁴は互いに結合して、環構造を形成していてもよい。）

で表されるメルドラム酸誘導体と、

接着性樹脂と、

を含むことを特徴とする接着性樹脂組成物。

〔8〕 上記一般式（1）中、R¹およびR²はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ベンジル基、を表し、R³およびR⁴はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、を表し、R³とR⁴は互いに結合してシクロペンチル基、を形成する、ことを特徴とする〔7〕に記載の接着性樹脂組成物。

〔0020〕〔9〕 前記接着性樹脂が、示差走査熱量分析により測定したガラス転移点

が40℃以下であることを特徴とする〔7〕または〔8〕に記載の接着性樹脂組成物。

〔10〕 前記接着性樹脂が、アクリル系感圧接着剤であることを特徴とする〔7〕乃至〔9〕のいずれかに記載の接着性樹脂組成物。

〔11〕 基材と、

前記基材上に形成された、〔1〕乃至〔10〕のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなる剥離層と、

前記剥離層上に貼着された被着物と、
からなる積層体。

〔12〕 基材と、前記基材上に形成された、〔1〕乃至〔6〕のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなる剥離層と、前記剥離層上に貼着された被着物と、からなる積層体を用いた自己剥離方法であって、

前記積層体を、該接着性樹脂組成物に含まれる、メルドラム酸誘導体由来の構造を有する発泡性粘着ポリマーの、該メルドラム酸誘導体が分解する温度以上に加熱することにより、前記剥離層に含まれる該化合物が分解し、前記剥離層と前記被着物との界面における前記剥離層の接着強度を低下させる工程を備える、自己剥離方法。

[0021] 〔13〕 基材と、前記基材上に形成された、〔7〕乃至〔10〕のいずれかに記載の接着性樹脂組成物を含む剥離層と、前記剥離層上に貼着された被着物と、からなる積層体を用いた自己剥離方法であって、

前記積層体を、メルドラム酸誘導体が分解する温度以上に加熱することにより、前記剥離層に含まれる該メルドラム酸誘導体が分解し、前記剥離層と前記被着物との界面における前記剥離層の接着強度を低下させる工程を備える、自己剥離方法。

〔14〕 基材層と、前記基材層上に形成された、〔1〕乃至〔10〕のいずれかに記載の接着性樹脂組成物を含む剥離層とを備えるテープ。

〔15〕 〔14〕に記載のテープを、前記剥離層を介して基板の被研磨面の裏面上に貼り付ける工程と、

- 前記基板の被研磨面を研磨する工程と、
研磨工程後、前記テープの前記剥離層に熱を加えて前記裏面から前記テープを剥離する工程と、
を有する、基板の研磨方法。
- [0022] [16] [1]乃至[10]のいずれかに記載の接着性樹脂組成物によって被着物を支持体に固定する工程と、
前記被着物をダイシングする工程と、
熱を加えることによって個片化された前記被着物を前記支持体から剥離させる工程と、
を有する、ダイシング方法。
- [17] [1]乃至[10]のいずれかに記載の接着性樹脂組成物によって支持体に半導体チップを固定する工程と、
前記半導体チップを樹脂で封止する工程と、
熱を加えることによって前記支持体から、樹脂で封止された半導体チップを剥離する工程と、
を有する、半導体パッケージの製造方法。
- [18] [14]に記載のテープを、前記剥離層を介して被めっき体のめっきしない部分に貼り付ける工程と、
前記被めっき体をめっき処理する工程と、
めっき処理工程後、前記被めっき体に貼り付けられている前記テープの剥離層に熱を加えて前記テープを剥離する工程と、
を有する、めっき方法。
- [0023] 本発明によれば、接着時には十分な接着強度があり、剥離時には被着物を損傷することなく容易に剥離でき、かつ被着物の汚染が少ない剥離層を形成することができる接着性樹脂組成物、当該組成物から形成された剥離層を有する積層体、自己剥離方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1]本実施形態の積層体の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の接着性樹脂組成物を、第1の実施形態および第2の実施形態により、以下に説明する。尚、本発明では、「接着」と「粘着」は特に区別せず同様の意味を表す。

[第1の実施形態]

＜接着性樹脂組成物＞

本実施形態の接着性樹脂組成物は、発泡性化合物由来の構造を有する発泡性粘着ポリマーを含んでなる。

[0026] (発泡性粘着ポリマー)

発泡性粘着ポリマーは、発泡性化合物であるメルドラム酸誘導体由来の構造を有する。

[0027] このような発泡性粘着ポリマーとしては、

- (1) メルドラム酸誘導体がポリマー鎖に結合しているポリマー、
 - (2) メルドラム酸誘導体由来の構成単位がポリマー鎖の一部を構成するポリマー、
- を挙げることができる。

これらの発泡性粘着ポリマーであれば、被着体の汚染原因の一つである、低分子化合物の含有量を低減させることができる。

以下、順に説明する。

[0028] (1) メルドラム酸誘導体がポリマー鎖に結合している発泡性粘着ポリマーベースとなる接着性樹脂としては、剥離時の加熱温度未満では接着性を保持し、融解や分解などが生じない耐熱性を有するものを用いることができる。例えば、従来公知の感圧接着剤（粘着材）等の粘着物質を使用することができる。

[0029] 感圧接着剤として、天然ゴムやポリイソブチレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、再生ゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、NBRなどのゴム系ポリマーをベースポリマーに用いたゴム系感圧接着剤；シリコーン系感圧接着剤；ウレタ

ン系感圧接着剤；アクリル系感圧接着剤等を挙げることができる。母剤は1種、又は2種以上の成分で構成してもよい。特に好ましくは、アクリル系感圧接着剤である。

[0030] アクリル系感圧接着剤としては、(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(単独重合体

又は共重合体)をベースポリマーとするアクリル系粘着材が挙げられる。前

記アクリル系粘着材における(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(メタ)アクリル酸C₁₋₂₀アルキルエステル

等を挙げることができる。好ましくは(メタ)アクリル酸C₄₋₁₈アルキル(

直鎖状又は分岐鎖状のアルキル)エステルである。

[0031] なお、前記アクリル系感圧接着剤は、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、マレイソ

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基含有モノマー；（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；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどのリ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，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（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-オキソ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などのビニルエステル類；N-ビニル-2-ピロリドン、N-メチルビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルペラジン、N-ビニルピラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール、N-(メタ)アクリロイル-2-ピロリドン、N-(メタ)アクリロイルピペリジン、N-(メタ)アクリロイルピロリジン、N-ビニルモルホリンなどの窒素含有複素環系モノマー；N-ビニルカルボン酸アミド類；スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー；N-ビニルカプロラクタムなどのラクタム系モノマー；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、ジビニルベンゼン、ブチルジ(メタ)アクリレート、ヘキシルジ(メタ)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；メチルビニルエーテル、エチル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種以上使用することができる。

[0032] アクリル系感圧接着剤の製造は、溶液重合、塊状重合、乳化重合及び各種ラジカル重合などの公知の製造方法を適宜選択できる。また、得られる接着性樹脂は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体などいづれでもよい。

なお、ラジカル重合における溶液重合においては、重合溶媒として、たとえば、酢酸エチル、トルエンなどが用いられる。具体的な溶液重合例としては、反応は窒素などの不活性ガス気流下で、重合開始剤として、たとえば、モノマー全量100重量部に対して、アゾビスイソブチロニトリル0.01～0.2重量部加え、通常、50～100℃程度で、8～30時間程度行われる。

[0033] ラジカル重合に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤などは特に限定されず適宜選択して使用することができる。

重合開始剤としては、たとえば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ハイドレート(和光純薬工業(株)製、VA-057)などのアゾ系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジ-n-オクタノイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、t-

ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素などの過酸化物系開始剤、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムの組み合わせなどの過酸化物と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤などをあげることができるが、これらに限定されるものではない。

[0034] また、重合開始剤として有機過酸化物を使用した場合には、重合反応に使用されずに残存した有機過酸化物を架橋反応に使用することも可能であるが、その場合は残存量を定量し、必要に応じて再添加し、所定の有機過酸化物量にして使用することができる。

前記重合開始剤は、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が、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.005～1重量部程度であることが好ましく、0.02～0.6重量部程度であることがより好ましい。

また、重合において連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤を用いることにより、接着性樹脂の分子量を適宜調整することができる。

[0035] 連鎖移動剤としては、たとえば、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノールなどが挙げられる。

これらの連鎖移動剤は、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が、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.01～0.4重量部程度である。

[0036] また、乳化重合する場合に用いる乳化剤としては、たとえば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのノニオン系乳化剤などが

挙げられる。これらの乳化剤は、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0037] さらに、反応性乳化剤として、プロペニル基、アリルエーテル基などのラジカル重合性官能基が導入された乳化剤として、具体的には、たとえば、アクアロンHS-10、HS-20、KH-10、BC-05、BC-10、BC-20（以上、いずれも第一工業製薬（株）製）、アデカリアソープSE10N（（株）ADEKA製）などがある。反応性乳化剤は、重合後にポリマー鎖に取り込まれるため、耐水性がよくなり好ましい。乳化剤の使用量は、モノマー100重量部に対して、0.3～5重量部、重合安定性や機械的安定性から0.5～1重量部がより好ましい。

[0038] 剥離時の加熱によって接着性樹脂自体の架橋反応が進み、接着性能が低下する接着性樹脂を用いることができる。その場合、剥離時の温度未満では接着性が低下しない点を考慮する必要がある。

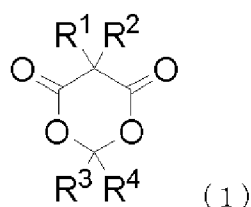
[0039] メルドラム酸誘導体は反応性官能基を有する。

反応性官能基としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、アジリジル基、チラニル基、オキセタニル基、チエタニル基、イソシアナト基、アミノ基、スルホン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、酸無水物基等を挙げることができる。

[0040] 接着性樹脂にメルドラム酸誘導体を結合させるには、接着性樹脂に存在する反応性官能基に対して、メルドラム酸誘導体を反応させ化学結合を形成する方法、接着性樹脂製造時にメルドラム酸誘導体を共存させて化学結合を形成する方法、メルドラム酸誘導体の前駆体を接着性樹脂に存在させ、化学反応を行うことでメルドラム酸誘導体を形成する方法等のようにして行う。

[0041] メルドラム酸誘導体は、下記一般式（1）で表される。

[0042] [化3]



[0043] 式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換または無置換の炭素数2～10のアルケニル基、置換または無置換の炭素数2～10のアルキニル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の炭素数7～12のアリールアルキル基、または置換または無置換のシリル基を表し、 R^1 と R^2 は互いに結合して、環構造を形成していてもよい。 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換または無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換または無置換の炭素数2～10のアルケニル基、置換または無置換の炭素数2～10のアルキニル基、置換または無置換のアリール基を表し、 R^3 と R^4 は互いに結合して、環構造を形成していてもよい。

[0044] 一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 としては、以下のものを挙げることができる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。

[0045] 炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基等を挙げることができる。

[0046] 炭素数2～10のアルケニル基としては、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、メタリル基、1-ブテニル基、3-ヘキセニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基、2-シクロペンチルエテニル基、2-シクロヘキシルエテニル基等を挙げることができる。

[0047] 炭素数2～10のアルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、

1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、3-メチル-1-ブチニル基、3,3-ジメチル-1-ブチニル基、2-シクロペンチルエチニル基、2-シクロヘキシルエチニル基等を挙げることができる。

[0048] 炭素数7～12のアリールアルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基、1-フェニルブチル基、2-フェニルブチル基、3-フェニルブチル基、4-フェニルブチル基等を挙げることができる。

[0049] アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、アントラニル基、ピリジル基、トリアゾリル基、ピロール基、チイニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基等を挙げることができる。

[0050] 前記官能基およびシリル基が置換される場合の置換基としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、アジリジル基、チイラニル基、オキセタニル基、チエタニル基、イソシアナト基、アミノ基、スルホン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、イミド基、チオール基、炭素数1～10のアルコキシ基等を挙げることができる。

R^1 および R^2 が互いに結合して形成される環構造は、 R^1 および R^2 が結合している炭素原子を含んで形成される。 R^3 および R^4 においても同様である。

[0051] そのような環構造としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンなどのシクロアルカン、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテンなどのシクロアルケン、ノルボルネンやノルボルナジエンなどの二環式アルケン、等の脂環族基；

フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニル、フルオレニル

、アントラニル、フェナントリルなどの芳香族基；
ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、ピロール基、イミダゾリル基などの複素環基；
を挙げることができる。

[0052] これらの環構造は置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、アジリジル基、チイラニル基、オキセタニル基、チエタニル基、イソシアナト基、アミノ基、スルホン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、イミド基、チオール基、炭素数1～10のアルコキシ基を挙げることができる。

[0053] なお、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^1 と R^2 とが互いに結合して形成される環構造および R^3 と R^4 とが互いに結合して形成される環構造の少なくとも1つは、置換基として、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、アジリジル基、チイラニル基、オキセタニル基、チエタニル基、イソシアナト基、アミノ基、スルホン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、酸無水物基から選択される反応性官能基を有する。

[0054] 本実施形態において、 R^1 および R^2 としては、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、 R^1 と R^2 が互いに結合して形成されたシクロプロピル基を用いることが好ましい。

[0055] R^3 および R^4 としては、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、 R^3 と R^4 が互いに結合して形成されたシクロペンチル基、シクロヘキシル基を用いることが好ましい。

[0056] また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^1 と R^2 とが互いに結合して形成される環構造および R^3 と R^4 とが互いに結合して形成される環構造の少なくとも1つが、置換基として、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選択される反応性官能基を有するものも好ましい。さらに、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つが、ビニル基を置換基として有するベンジル基であることが好ましい。

[0057] 本実施形態において用いられるメルドラム酸誘導体としては、二酸化炭素ガス等を発生することができる構造を有するものを用いることができる。具体的には、5-(p-スチリルメチル)-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン、5-(p-スチリルメチル)-2-エチル-2,5-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン、8-(p-スチリルメチル)-8-メチル-6,10-ジオキサスピロ[4,5]デカン-7,9-ジオン、5-(p-スチリルメチル)-2,2-ジエチル-5-メチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン、等を用いることができる。

[0058] (2)メルドラム酸誘導体由来の構成単位がポリマー鎖の一部を構成する発泡性粘着ポリマー

メルドラム酸誘導体由来の構成単位がポリマー鎖の一部を構成する発泡性粘着ポリマーを合成するには、接着性樹脂を構成する反応性官能基を有する化合物に反応性官能基を有するメルドラム酸誘導体を共存させて重合を行う方法等により行う。

[0059] 発泡性粘着ポリマー(2)は、

(a) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^1 と R^2 とが互いに結合して形成される環構造および R^3 と R^4 とが互いに結合して形成される環構造の少なくとも1つが、置換基として、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選択される反応性官能基を有する、一般式(1)で表されるメルドラム酸誘導体由来の構成単位と、

(b) (メタ)アクリル酸誘導体由来の構成単位と、
を含んでなる。

[0060] メルドラム酸誘導体は、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つが、ビニル基を置換基として有するベンジル基であることが好ましい。

メルドラム酸誘導体由来の構成単位(a)は、(メタ)アクリル酸誘導体由来の構成単位100重量部に対して、0.1~50重量部、好ましくは0.5~40重量部、より好ましくは1重量部~30重量部の量で含むことができる。

また、(メタ)アクリル酸誘導体由来の構成単位は(メタ)アクリル酸誘導体を1種又は2種以上使用することができる。

[0061] (メタ)アクリル酸誘導体としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、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(メタ)アクリル酸C₁₋₂₀アルキルエステルを挙げることができる。好ましくは(メタ)アクリル酸C₄₋₁₈アルキル(直鎖状又は分岐鎖状のアルキル)エステルである。

[0062] なお、発泡性粘着ポリマーは、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基含有モノマー；(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；２－ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどのリ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，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド、N－イソプロピル（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－オキソ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などのビニルエステル類；N－ビニル－２－ピロリドン、N－メチルビニルピロリドン、N－ビニルピリジン、N－ビニルピペリドン、N－ビニルピリミジン、N－ビニルピペラジン、N－ビニルピラジン、N－ビニルピロール、N－ビニルイミダゾール、N－ビニルオキサゾール、N

ー（メタ）アクリロイルー2ーピロリドン、Nー（メタ）アクリロイルピペリジン、Nー（メタ）アクリロイルピロリジン、Nービニルモルホリンなどの窒素含有複素環系モノマー；Nービニルカルボン酸アミド類；スチレン、 α ーメチルスチレンなどのスチレン系モノマー；Nービニルカプロラクタムなどのラクタム系モノマー；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、ジビニルベンゼン、ブチルジ（メタ）アクリレート、ヘキシルジ（メタ）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；メチルビニルエーテル、エチル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種以上使用することができる。

[0063] 発泡性粘着ポリマーの製造は、溶液重合、塊状重合、乳化重合及び各種ラジカル重合などの公知の製造方法を適宜選択できる。また、得られる接着性樹脂は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体などいずれでもよい。

なお、ラジカル重合における溶液重合においては、重合溶媒として、たとえば、酢酸エチル、トルエンなどが用いられる。具体的な溶液重合例としては、反応は窒素などの不活性ガス気流下で、重合開始剤として、たとえば、モノマー全量100重量部に対して、アゾビスイソブチロニトリル0.01～0.2重量部加え、通常、50～100℃程度で、8～30時間程度行われる。

[0064] ラジカル重合に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤などは特に限定されず適宜選択して使用することができる。

重合開始剤としては、たとえば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ハイドレート(和光純薬工業(株)製、VA-057)などのアゾ系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジn-オクタノイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素などの過酸化物系開始剤、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムの組み合わせなどの過酸化物と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤などをあげることができるが、これらに限定されるものではない。

[0065] また、重合開始剤として有機過酸化物を使用した場合には、重合反応に使用されずに残存した有機過酸化物を架橋反応に使用することも可能であるが、その場合は残存量を定量し、必要に応じて再添加し、所定の有機過酸化物量にして使用することができる。

前記重合開始剤は、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が、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.005～1重量部程度であることが好ましく、0.02～0.6重量部程度であることがより好ましい。

[0066] また、重合において連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤を用いることにより、接着性樹脂の分子量を適宜調整することができる。

連鎖移動剤としては、たとえば、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノールなどが挙げられる。

これらの連鎖移動剤は、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が、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.01～0.4重量部程度である。

[0067] また、乳化重合する場合に用いる乳化剤としては、たとえば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのノニオン系乳化剤などが挙げられる。これらの乳化剤は、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0068] さらに、反応性乳化剤として、プロペニル基、アリルエーテル基などのラジカル重合性官能基が導入された乳化剤として、具体的には、たとえば、ア

クアロンHS-10、HS-20、KH-10、BC-05、BC-10、BC-20（以上、いずれも第一工業製薬（株）製）、アデカリアソープSE10N（（株）ADEKA製）などがある。反応性乳化剤は、重合後にポリマー鎖に取り込まれるため、耐水性がよくなり好ましい。乳化剤の使用量は、モノマー100重量部に対して、0.3～5重量部、重合安定性や機械的安定性から0.5～1重量部がより好ましい。

[0069]（その他の成分）

本実施形態の接着性樹脂組成物は、発泡性粘着ポリマー以外の成分として、有機溶剤、架橋剤、粘着付与剤、可塑剤、充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、着色剤（顔料や染料など）、軟化剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、無機または有機の充填剤、金属粉、粒子状物、箔状物等を含むことができる。

[0070] 有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロヘキサノン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等の有機溶剤が挙げられる。これらの溶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。

[0071] 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、過酸化物系架橋剤の他、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。前記イソシアネート系架橋剤としては、例えば、1,2-エチレンジイソシアネート、1,4-ブチレンジイソシアネート、1,6-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、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネートなどの脂環族ポリイソシアネート類；2，4－トリレンジイソシアネート、2，6－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ポリイソシアネート類などが挙げられ、その他、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〔日本ポリウレタン工業（株）製、商品名「コロネートL」〕、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〔日本ポリウレタン工業（株）製、商品名「コロネートHL」〕なども用いられる。

[0072] 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、1，6－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、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、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エステル、o－フタル酸ジグリシジルエステル、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。

[0073] 粘着付与剤としては、例えば、ロジン誘導体〔例えば、ロジン、重合ロジン、水添ロジンやこれらの誘導体（ロジンエステル系樹脂、水添ロジンエステル系樹脂など）など〕、テルペン系樹脂（例えば、テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、テルペン－フェノール樹脂など）、

フェノール系樹脂（例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂など）、石油系炭化水素樹脂〔例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂を水添した脂環族系石油樹脂（脂環族系飽和炭化水素樹脂）など〕、スチレン系樹脂、クロマン系樹脂（例えば、クマロンインデン樹脂など）などが挙げられる。

[0074] （接着性樹脂組成物の製造方法）

接着性樹脂組成物は、前記の発泡性粘着ポリマー及びその用途に応じたその他の成分を既存の方法で混合することにより得られる。混合方法については、槽攪拌による混合や混練機による混合等を用いることができる。

[0075] （接着性樹脂組成物）

上述の製造方法により得られた接着性樹脂組成物において、メルドラム酸誘導体は、接着性樹脂 100 重量部に対し、0.1～50 重量部、好ましくは 0.5～40 重量部、より好ましくは 1 重量部～30 重量部の量で含むことができる。メルドラム酸誘導体の添加量が当該範囲より少ないと、発生する二酸化炭素ガスの発生量が少なく、メルドラム酸誘導体としての効果が得られ難いため、剥離効果が小さい。一方、メルドラム酸誘導体の添加量が当該範囲より多いと、被着物を剥がした後に当該被着物に剥離層の一部が残る、いわゆる「糊残り」の原因となる。つまり、メルドラム酸誘導体が前記範囲に含まれていれば、剥離効果に優れ、糊残りが抑制された接着性樹脂組成物を得ることができる。

接着性樹脂組成物のガラス転移温度は、示差走査熱量分析（DSC）で測定したガラス転移点が 40℃以下、好ましくは 30℃以下であり、常温で接着性を有する。

[0076] ＜積層体＞

図 1 に示されるように、本実施形態の積層体 10 は、基材 12 と、基材 12 上に形成された本実施形態の接着性樹脂組成物からなる剥離層（接着層）14 と、剥離層 14 上に貼着された被着物 16 と、からなる。

剥離層 14 は、接着性樹脂組成物のみ、あるいは接着性樹脂組成物、フィ

ルム等の基材A及び感圧粘着材Bを層構造としてもつ両面テープのような形であっても良い。その場合には、接着性樹脂組成物側を被着物16に接触するようにすることが必須となる。

基材12および被着物16は、後述する用途によって、様々な材料から構成することができる。

[0077] 例えば、積層体10をウェハーサポートシステムに用いる場合は、基材12はガラス、SUS等の硬質基板であり、被着物16はシリコン基板（シリコンウエハ）である。

また、積層体10をセラミックコンデンサ製造に用いる場合は、基材12はプラスチックフィルム等であり、被着物16はセラミックコンデンサである。

[0078] 本実施形態に用いられる基材12は、用途によって様々な材料から構成することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエステルフィルム等のプラスチック基材ならびに紙、不織布等の多孔質材料等が挙げられる。

プラスチック基材としては、シート状やフィルム状に形成できるものであれば特に限定されるものでなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリアクリレートフィルム、ポリスチレンフィルム、ナイロン6、ナイロン6,6、部分芳香族ポリアミド等のポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリカーボネートフィルム等が挙げられる。

基材12の厚みは、通常4～400 μ m、好ましくは4～100 μ m、より好ましくは25～50 μ m程度である。

[0079] プラスチック基材には、必要に応じて、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉等による離型及び防汚処理や酸処理、アルカリ処理、プライマー処理、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理等の易接着処理、塗布型、練り込み型、蒸着型等の静電防止処理をすることもできる。

[0080] 剥離層 14 が接着性樹脂組成物のみの場合、用途によって異なるが、接着性樹脂組成物を剥離処理したセパレーター等の支持体に塗布し、溶剤等を乾燥除去して粘着材層を形成した後基材に転写する方法、基材 12 に接着性樹脂組成物を塗布し、溶剤等を乾燥除去して粘着材層を基材に形成する方法等により作製される。

接着性樹脂組成物を均一に塗布できるよう、接着性樹脂組成物中に一種以上の溶媒（溶剤）を新たに加えてもよい。

剥離層 14 の膜厚は、用途により好ましい範囲が異なるものの、剥離層 14 が接着性樹脂組成物のみの場合、0.1～100 μm 程度に形成され、好ましくは1～50 μm 程度に形成され、さらに好ましくは5～50 μm 程度に形成される。

[0081] また、接着性樹脂組成物の形成方法としては、粘着シート類の製造に用いられる公知の方法が用いられる。具体的には、例えば、ロールコーター、キスロールコーター、グラビアコーター、リバースコーター、ロールブラッシュ、スプレーコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、エアークナイフコーター、カーテンコーター、リップコーター、ダイコーター等の方法が挙げられる。

更に、表面に接着性樹脂組成物が露出する場合には、実用に供されるまで剥離処理したシート（剥離シート、セパレーター、剥離ライナー等。以下セパレーターと呼ぶ）で剥離層 14 を保護してもよい。

[0082] セパレーターの構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルフィルム等のプラスチックフィルム、紙、布、不織布等の多孔質材料、ネット、発泡シート、金属箔、

及びこれらのラミネート体等の適宜な薄葉体等をあげることができるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。

[0083] そのプラスチックフィルムとしては、前記接着性樹脂組成物を保護し得るフィルムであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム等が挙げられる。

前記セパレーターの厚みは、通常5～200 μm 、好ましくは5～100 μm 程度である。

[0084] 前記セパレーターには、必要に応じて、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉等による離型及び防汚処理や、塗布型、練り込み型、蒸着型等の帯電防止処理もすることもできる。特に、前記セパレーターの表面にシリコン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理等の剥離処理を適宜おこなうことにより、前記粘着材層からの剥離性をより高めることができる。

[0085] 剥離層14が両面テープの場合、剥離層14の形成方法は、用途によって異なるが接着性樹脂組成物及び感圧接着剤を剥離処理したセパレーター等の支持体に塗布し、溶剤等を乾燥除去して粘着材層を形成した後、基材Aの両面に転写する方法、基材Aに接着性樹脂組成物及び感圧接着剤を塗布し、溶剤等を乾燥除去して粘着材層を基材Aの両面に形成する方法等により作製される。その際、両面テープのどちらか一方の接着面は本実施形態の接着性樹脂組成物であることが必要である。

[0086] また、両面テープの形成方法としては、粘着シート類の製造に用いられる公知の方法が用いられる。具体的には、例えば、ロールコーター、キスロールコーター、グラビアコーター、リバースコーター、ロールブラッシュ、スプレーコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター

、エアーナイフコーター、カーテンコーター、リップコーター、ダイコーター等の方法が挙げられる。

[0087] 本実施形態に用いられる基材Aとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエステルフィルム等のプラスチック基材ならびに紙、不織布等の多孔質材料等が挙げられる。プラスチック基材としては、シート状やフィルム状に形成できるものであれば特に限定されるものでなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリアクリレートフィルム、ポリスチレンフィルム、ナイロン6、ナイロン6, 6、部分芳香族ポリアミド等のポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリカーボネートフィルム等が挙げられる。基材Aの厚みは、通常4～100 μm 、好ましくは25～50 μm 程度である。

[0088] プラスチック基材には、必要に応じて、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉等による離型及び防汚処理や酸処理、アルカリ処理、プライマー処理、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理等の易接着処理、塗布型、練り込み型、蒸着型等の静電防止処理をすることもできる。

[0089] 基材Aに、接着性樹脂組成物、感圧接着剤Bを形成するが、形成前の基材A表面や、接着性樹脂組成物や感圧接着剤Bの表面は、実用に供されるまで剥離処理したシート（剥離シート、セパレーター、剥離ライナー）で保護してもよい。

[0090] セパレーターの構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルフィルム等のプラスチックフィルム、紙、布、不織布等の多孔質材料、ネット、発泡シート、金属箔、

及びこれらのラミネート体等の適宜な薄葉体等をあげることができるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。

- [0091] そのプラスチックフィルムとしては、前記接着性樹脂組成物、感圧接着剤Bを保護し得るフィルムであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム等が挙げられる。

前記セパレーターの厚みは、通常5～200 μ m、好ましくは5～100 μ m程度である。

- [0092] 前記セパレーターには、必要に応じて、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉等による離型及び防汚処理や、塗布型、練り込み型、蒸着型等の帯電防止処理もすることもできる。特に、前記セパレーターの表面にシリコン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理等の剥離処理を適宜行うことにより、前記粘着剤層からの剥離性をより高めることができる。

- [0093] 剥離層14が両面テープの場合、接着性樹脂組成物の膜厚は、用途により好ましい範囲が異なるものの、1～100 μ m程度に形成され、好ましくは1～50 μ m程度に形成され、さらに好ましくは5～50 μ m程度に形成される。

- [0094] 感圧接着剤Bとして、天然ゴムやポリイソブチレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、再生ゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、NBRなどのゴム系ポリマーをベースポリマーに用いたゴム系感圧接着剤；シリコン系感圧接着剤；ウレタン系感圧接着剤；アクリル酸やメタクリル酸のアルキルエステルを成分とするアクリル系重合体をベースポリマーに用いたアクリル系感圧接着剤等を挙げることができる。母剤は1種、又は2種以上の成分で構成してもよい。

特に好ましくは、アクリル系感圧接着剤である。

感圧接着剤 B の膜厚は、用途により好ましい範囲が異なるものの 5 ～ 50 μm 程度に形成される。

[0095] 剥離層 14 は、本実施形態の接着性樹脂組成物にメルドラム酸誘導体等がメルドラム酸誘導体として含まれていればよく、メルドラム酸誘導体と接着性樹脂とが化学的に結合していてもよい。

[0096] 基材 12 と剥離層 14 の間に、凹凸吸収層、衝撃吸収層など、別の層を含んでもよい。

剥離層 14 が、接着性樹脂組成物、フィルム等の基材 A 及び感圧粘着材 B を層構造としてもつ両面テープのような形の場合、接着性樹脂組成物とフィルム等の基材 A の間や、基材 A と感圧粘着材 B の間に、凹凸吸収層、衝撃吸収層など、別の層を含んでもよい。

[0097] 凹凸吸収層、衝撃吸収層の材料として、天然ゴムやポリイソブチレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、再生ゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、NBR などのゴム系ポリマーをベースポリマーに用いたゴム系樹脂組成物；シリコーン系樹脂組成物；ウレタン系樹脂組成物；アクリル酸やメタクリル酸のアルキルエステルを成分とするアクリル系重合体をベースポリマーに用いたアクリル系樹脂組成物；エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体等をベースポリマーに用いたポリオレフィン系樹脂組成物等を挙げることができる。

凹凸吸収層、衝撃吸収層の厚みは、凹凸や衝撃が吸収できる厚さであればよい。用途に応じて適切な厚さになるように形成する。

[0098] 剥離層 14 上に被着物 16 を貼着する前まで、剥離層 14 が露出しないように、剥離処理したシート（剥離シート、セパレーター、剥離ライナー）で剥離層 14 を保護してもよい。

[0099] 剥離層 14 を形成した後、剥離層 14 上に被着物 16 を貼着する。被着物

１６は予め作成されていてもよく、ベース材を剥離層１４上に貼着した後、ベース材上に形成することもできる。

[0100] 被着物１６は、予め作製されたものを剥離層１４と貼着してもよいし、剥離層１４上で形成してもよい。被着物１６は、単層構造のものでも多層構造のものでもよい。多層構造の場合、剥離層１４上で多層積層して多層構造を形成してもよい。

[0101] <自己剥離方法>

本実施形態の自己剥離方法は、上述の積層体１０を用いた方法である。

具体的には、積層体１０を、メルドラム酸誘導体が分解する温度以上に加熱することにより、剥離層１４に含まれるメルドラム酸誘導体から二酸化炭素ガス等を発生させ、剥離層１４と被着物１６との界面における剥離層１４の接着強度を低下させる工程を備える。

[0102] 所定の温度以上に加熱すると、メルドラム酸誘導体が分解し、二酸化炭素やアセトンからなるガスを発生しながら、ケテン類が発生する。発生したガスにより剥離層１４が発泡することで、剥離層１４と被着物１６接着面積が少なくなり、接着強度が低下すると考えられる。さらに、発生した二酸化炭素の圧力も剥離に寄与すると考えられる。また、発生したケテン類は反応性が高く、剥離層１４を構成する接着性樹脂等の硬化または縮合を生じさせる。これにより、接着性樹脂の弾性率が上昇し、接着強度を低下させることができると考えられる。

[0103] このように、剥離層１４の接着強度を低下させることができ、基材１２に損傷を与えることなく被着物１６を容易に剥がすことができる。本実施形態の積層体を用いることにより、自己剥離性に優れ、被着物１６を基板に対して垂直方向に容易に剥離させることができる。

なお、加熱によって発生した二酸化炭素ガス等は、剥離後に剥離層１４中にある程度残留していても構わない。

[0104] 被着物１６を剥離するために必要なガス発生量は、被着物１６の材料や構造によって適宜異なるものの、本実施形態の接着性樹脂組成物はメルドラム

酸誘導体の添加量やその構造を変えることにより適切なガス発生量に調整することができる。

[0105] 例えば、基材 12 としてガラス板を用い、被着物 16 としてシリコンウエハを用い、剥離層 14 を介してこれらを接着した場合、被着物 16 を剥離するには、 $2 \times 10^{-3} \text{ mL} / \text{cm}^2$ 以上、好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ mL} / \text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $10 \times 10^{-3} \text{ mL} / \text{cm}^2$ 以上のガス発生量であり、さらに好ましくは $20 \times 10^{-3} \text{ mL} / \text{cm}^2$ 以上の量となるようにガスを発生させる必要がある。

[0106] 被着物 16 を剥離するに際して積層体 10 を加熱する温度は、メルドラム酸誘導体が分解する温度以上である。かかる温度は、被着物 16 を剥離層 14 に接着する時の温度や、製造工程中で必要なプロセス温度よりも高ければ、特に限定されない。加熱温度の上限は、被着物 16 の特性や、基材 12 を樹脂フィルムとした場合のフィルム物性に、影響を及ぼさない程度の温度である。具体的には、加熱温度は、 $50^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲である。

[0107] <用途>

本実施形態の積層体 10 は、基材 12 と被着物 16 とを、メルドラム酸誘導体を含有する剥離層 14 を介して貼着した後に、被着物 16 を剥離層 14 から容易に剥離することが要求される種々の用途に好ましく用いることができる。その例としては、金属板やプラスチック板、ガラス板などの汚損防止等を目的とした表面保護材やマスキング材などが挙げられる。

[0108] また、セラミックコンデンサ、発振子、抵抗の如き電気部品や、液晶セル、プラズマディスプレイの如き表示デバイス、あるいは太陽電池、サーマルヘッド、プリント基板（フレキシブルタイプを含む）、半導体チップの如き電子部品などの種々の物品を製造する際などにおいて、その部品ないし物品や材料等を被着物として仮止めしたり、固定したりすることができる。あるいは、キャリアテープなどとしての用途も挙げられる。キャリアテープとしての用途では、加工工程や出荷等の際に、剥離層で半導体や電子部品等の被

着物を所定の間隔で接着保持した形態にする。

[0109] 特に、半導体プロセスにおける保護フィルムの接着層や、ウエハの固定に適しており、WSS (Wafer Support System) や e-WLP (Embedded Wafer Level Packages) 等に好適に用いることができる。

[0110] 本実施形態の接着性樹脂組成物を用いた用途としては、上記のように様々なものを挙げることができ、具体的には、ダイシング方法や、半導体パッケージの製造方法等に適用することができる。

[0111] 本実施形態のダイシング方法は、前述の接着性樹脂組成物によって被着物を支持体に固定する工程と、前記被着物をダイシングする工程と、熱を加えることによって個片化された前記被着物を前記支持体から剥離させる工程と、を有する。

[0112] まず、支持体に接着性樹脂組成物を所定の手段により塗布し、この塗布面に被着物を固着することにより、被着物を支持体に固定する。

被着物としては、シリコンウエハ、サファイア基板、金属基板、セラミックコンデンサ等を挙げることができる。支持体としては、ガラス板、SUSや鉄等の金属基板、シリコンウエハ、サファイア基板等を挙げることができる。ダイシング方法は、公知の方法を用いることができる。

そして、前述のような温度範囲で熱を加えることによって、個片化された前記被着物、例えば半導体チップを前記支持体から剥離させる。

[0113] このように、本実施形態の接着性樹脂組成物によって被着物を支持体に固定しており、ダイシング工程時には被着物を確実に保護することができ、剥離工程を加熱という簡便な方法で行うことができるため、生産効率に優れる。さらに、剥離工程における被着物の汚れが軽減されており、製品の歩留まりが向上する。

[0114] 本実施形態の半導体パッケージの製造方法は、具体的には、前述の接着性樹脂組成物によって支持体に半導体チップを固定する工程と、前記半導体チップを樹脂で封止する工程と、熱を加えることによって前記支持体から、樹脂で封止された半導体チップを剥離する工程と、を有する。

[0115] まず、支持体に接着性樹脂組成物を所定的手段により塗布し、この塗布面に半導体チップを固着することにより、半導体チップを支持体に固定する。

支持体としては、ガラス板、SUSや鉄等の金属基板、シリコンウエハ、サファイア基板等を挙げることができる。

[0116] 封止工程は、従来公知の方法により行うことができ、さらに封止樹脂は公知のものを用いることができる。

そして、前述のような温度範囲で熱を加えることによって、前記支持体から、樹脂で封止された半導体チップを剥離させ、半導体パッケージを得ることができる。

[0117] このように、本実施形態の接着性樹脂組成物によって半導体パッケージを支持体に固定しており、封止工程時には半導体パッケージを支持体に確実に固定することができ、剥離工程を加熱という簡便な方法で行うことができるため、生産効率に優れる。さらに、剥離工程における半導体チップへの汚れが軽減されており、製品の歩留まりが向上する。

[0118] また、基材層と、前記基材層上に形成された、本実施形態の接着性樹脂組成物を含む剥離層とを備えるテープとして、様々な用途に用いることができる。

本実施形態におけるテープは、基材フィルム上に、本実施形態の接着性樹脂組成物を塗布して剥離層を形成することにより得ることができる。

[0119] なお、基材層となる基材フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアクリレート、ポリスチレン、ナイロン6、ナイロン6, 6、部分芳香族ポリアミド等のポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリカーボネート樹脂等及びこれらの混合物などからなる。

基材層は単層または2層以上の積層体とすることもできる。なお、基材フィルムには、剥離層との密着性を向上させる目的で、コロナ放電処理、プラズマ処理、クロム酸処理、サンドブラスト、溶剤処理等の表面処理などを行ってもよい。

基材層および剥離層の厚さは、用途に応じて適宜選択することができる。

上記構成を有する本実施形態のテープは、具体的には、基板の研磨、めっき方法等に用いることができる。

[0120] 本実施形態のテープを用いた基板の研磨方法は、具体的には、前記テープを、前記剥離層を介して基板の被研磨面の裏面上に貼り付ける工程と、前記基板の被研磨面を研磨する工程と、研磨工程後、前記テープの前記剥離層に熱を加えて前記裏面から前記テープを剥離する工程と、を有する。

[0121] 基板としては、シリコンウエハ、サファイア基板、金属基板等を挙げることができる。

被研磨面の研磨工程は、砥粒やダイヤモンドホイール等を用いて、従来公知の方法により行うことができる。そして、前述のような温度範囲で熱を加えることによって、基板の被研磨面の裏面から、テープを剥離させる。

[0122] 本実施形態の基板の研磨方法は、前述の接着性樹脂組成物を含む剥離層を備えるテープを用いており、バックグラインド工程時には基板の裏面を確実に保護することができ、テープ剥離工程を加熱という簡便な方法で行うことができる。さらに、剥離時において基板へのストレスが抑制されているため、極薄基板においても基板の反りが軽減される。またさらに、剥離工程における基板の汚れが軽減されており、製品の歩留まりが向上する。

[0123] 本実施形態のテープを用いためっき方法は、具体的には、前記テープを、被めっき体のめっきしない箇所に貼り付ける工程と、前記被めっき体をめっき処理する工程と、めっき処理工程後、前記被めっき体に貼り付けられている前記テープの剥離層に熱を加えて前記テープを剥離する工程と、を有する。

被めっき体としては、金属基板等を挙げることができ、めっき方法は公知

の方法により行うことができる。

[0124] 本実施形態のめっき方法は、前述の接着性樹脂組成物を含む剥離層を備えるテープを用いており、被めっき体のめっきしない箇所をめっき時には確実に保護することができ、テープ剥離工程を加熱という簡便な方法で行うことができる。さらに、剥離工程における基板の汚れが軽減されており、製品の歩留まりが向上する。

さらに、本実施形態における前記テープは、QFN (Quad Flat Non-Leaded Package) 用アセンブリテープ等に適用することもできる。

以上、図面を参照して本発明の第1の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、前記以外の様々な構成を採用することもできる。

[0125] [第2の実施形態]

<接着性樹脂組成物>

本実施形態の接着性樹脂組成物は、上記一般式(1)で表されるメルドラム酸誘導体と、接着性樹脂と、を含んでなる。

[0126] (メルドラム酸誘導体)

本実施形態において、メルドラム酸誘導体は第1の実施形態と同様のものを用いることができる。

なお、本実施形態においては、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^1 と R^2 とが互いに結合して形成される環構造および R^3 と R^4 とが互いに結合して形成される環構造の少なくとも1つが、置換基として、第1の実施形態において例示されるような反応性官能基を有していてもよい。

[0127] 本実施形態において用いられるメルドラム酸誘導体としては、二酸化炭素ガス等を発生することができる構造を有するものを用いることができる。具体的には以下のものを挙げることができる。

1. R^3 、 R^4 がいずれもメチル基であるメルドラム酸誘導体
2. R^3 がメチル基、 R^4 がエチル基であるメルドラム酸誘導体
3. R^3 、 R^4 がいずれもエチル基であるメルドラム酸誘導体
4. R^3 と R^4 が互いに結合して形成されたシクロペンチル基を有するメルド

ラム酸誘導体

[0128] 1. R^3 、 R^4 がいずれもメチル基であるメルドラム酸誘導体

当該メルドラム酸誘導体としては、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、2, 2, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-エチル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-ベンジル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-フェニル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-エチル-2, 2, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-ベンジル-2, 2, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-フェニル-2, 2, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5, 5-ジエチル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-ベンジル-5-エチル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-フェニル-5-エチル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5, 5-ジベンジル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-フェニル-5-ベンジル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン等を挙げることができる。

[0129] 2. R^3 がメチル基、 R^4 がエチル基であるメルドラム酸誘導体

当該メルドラム酸誘導体としては、2-エチル-2-メチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、2-エチル-2, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、2, 5-ジエチル-2-メチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-ベンジル-2-エチル-2-メチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-フェニル-2-エチル-2-メチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、2-エチル-2, 5, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、2, 5-ジエチル-2, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、5-ベンジル-2-エチル-2, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、2-エチル-5

ーフェニルー2, 5ージメチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、2, 5, 5ートリエチルー2ーメチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーベンジルー2, 5ージエチルー2ーメチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーフェニルー2, 5ージエチルー2ーメチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5, 5ージベンジルー5ーエチルー2ージメチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーフェニルー5ーベンジルー2ーエチルー2ーメチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ー(pースチリルメチル)ー2ーエチルー2, 5ージメチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン等を挙げることができる。

[0130] 3. R^3 、 R^4 がいずれもエチル基であるメルドラム酸誘導体

当該メルドラム酸誘導体としては、2, 2ージエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーメチルー2, 2ージエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、2, 2, 5ートリエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーベンジルー2, 2ージエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーフェニルー2, 2ージエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5, 5ージメチルー2, 2ージエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーメチルー2, 2, 5ートリエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーベンジルー5ーメチルー2, 2ージエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーフェニルー5ーメチルー2, 2ージエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、2, 2, 5, 5ーテトラエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーベンジルー2, 2, 5ートリエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーフェニルー2, 2, 5ートリエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5, 5ージベンジルー2, 2ージエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ーフェニルー5ーベンジルー2, 2ージエチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン、5ー(pースチリルメチル)ー2, 2ージエチルー5ーメチルー1, 3ージオキサソーン4, 6ージオン等を挙げることができる。

[0131] 4. R^3 と R^4 が互いに結合して形成されたシクロペンチル基を有するメルド

ラム酸誘導体

当該メルドラム酸誘導体としては、スピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－メチルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－エチルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－ベンジルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－フェニルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８，８－ジメチルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－エチル－８－メチルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－ベンジル－８－メチルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－フェニル－８－メチルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８，８－ジエチルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－ベンジル－８－エチルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－フェニル－８－エチルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８，８－ジベンジルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－ベンジル－８－フェニルスピロー〔４，５〕－６，１０－ジオキサデカン－７，９－ジオン、８－（ｐ－スチリルメチル）－８－メチル－６，１０－ジオキサスピロ〔４，５〕デカン－７，９－ジオン等を挙げることができる。

[0132] 本実施形態においては、上記のうちでも、２－エチル－２，５－ジメチル－１，３－ジオキササン－４，６－ジオン、８－メチル－６，１０－ジオキサスピロ〔４，５〕デカン－７，９－ジオン、２，２，５，５－テトラメチル－１，３－ジオキササン－４，６－ジオン、５－ベンジル－２，２，５－トリメチル－１，３－ジオキササン－４，６－ジオン、２－エチル－２，５，５－トリメチル－１，３－ジオキササン－４，６－ジオン、８，８－ジメチル－６，１０－ジオキサスピロ〔４，５〕デカン－７，９－ジオン、５－ベンジル－２－エチル－２，５－ジメチル－１，３－ジオキササン－４，６－ジオン、

8-ベンジル-8-メチル-6, 10-ジオキサスピロ[4, 5]デカン-7, 9-ジオンを用いることが好ましい。

[0133] (接着性樹脂)

接着性樹脂は、剥離時の加熱温度未満では接着性を保持し、融解や分解などが生じない耐熱性を有するものを用いることができる。接着性樹脂は、示差走査熱量分析(DSC)で測定したガラス転移点が40℃以下、好ましくは30℃以下であり、常温で接着性を有する。例えば、従来公知の感圧接着剤(粘着材)等の粘着物質を使用することができる。

[0134] 感圧接着剤として、天然ゴムやポリイソブチレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、再生ゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、NBRなどのゴム系ポリマーをベースポリマーに用いたゴム系感圧接着剤；シリコーン系感圧接着剤；ウレタン系感圧接着剤；アクリル系感圧接着剤等を挙げることができる。母剤は1種、又は2種以上の成分で構成してもよい。特に好ましくは、アクリル系感圧接着剤である。

[0135] アクリル系感圧接着剤としては、(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(単独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材が挙げられる。前記アクリル系感圧接着剤における(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（メタ）アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステルを挙げることができる。好ましくは（メタ）アクリル酸 C_{4-18} アルキル（直鎖状又は分岐鎖状のアルキル）エステルである。

[0136] なお、前記アクリル系感圧接着剤は、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基含有モノマー；（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；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどのリ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,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（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 ϵ -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-オキソ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などのビニルエステル類；N-ビニル-2-ピロリドン、N-メチルビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルピラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール、N-（メタ）アクリロイル-2-ピロリドン、N-（メタ）アクリロイルピペリジン、N-（メタ）アクリロイルピロリジン、N-ビニルモルホリンなどの窒素含有複素環系モノマー；N-ビニルカルボン酸アミド類；スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー；N-ビニルカプロラクタムなどのラクタム系モノマー；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、ジビニルベンゼン、ブチルジ（メタ）アクリレート、ヘキシルジ（メタ）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；メチルビニルエーテル、エチル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種以上使用することができる。

[0137] アクリル系感圧接着剤の製造は、溶液重合、塊状重合、乳化重合及び各種ラジカル重合などの公知の製造方法を適宜選択できる。また、得られる接着性樹脂は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体などいづれでもよい。

なお、ラジカル重合における溶液重合においては、重合溶媒として、たとえば、酢酸エチル、トルエンなどが用いられる。具体的な溶液重合例としては、反応は窒素などの不活性ガス気流下で、重合開始剤として、たとえば、モノマー全量100重量部に対して、アゾビスイソブチロニトリル0.01～0.2重量部加え、通常、50～100℃程度で、8～30時間程度行われる。

[0138] ラジカル重合に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤などは特に限定されず適宜選択して使用することができる。

重合開始剤としては、たとえば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）

二硫酸塩、2, 2'-アゾビス (N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス [N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] ハイドレート (和光純薬工業 (株) 製、VA-057) などのアゾ系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、ジ(2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジ-n-オクタノイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル) パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素などの過酸化物系開始剤、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムの組み合わせなどの過酸化物と還元剤とを組み合わせたレッドックス系開始剤などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0139] また、重合開始剤として有機過酸化物を使用した場合には、重合反応に使用されずに残存した有機過酸化物を架橋反応に使用することも可能であるが、その場合は残存量を定量し、必要に応じて再添加し、所定の有機過酸化物量にして使用することができる。

前記重合開始剤は、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が、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.005~1重量部程度であることが好ましく、0.02~0.6重量部程度であることがより好ましい。

[0140] また、重合において連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤を用いることにより、接着性樹脂の分子量を適宜調整することができる。

連鎖移動剤としては、たとえば、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸

、チオグルコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノールなどがあげられる。

これらの連鎖移動剤は、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が、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.01～0.4重量部程度である。

[0141] また、乳化重合する場合に用いる乳化剤としては、たとえば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのノニオン系乳化剤などがあげられる。これらの乳化剤は、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0142] さらに、反応性乳化剤として、プロペニル基、アリルエーテル基などのラジカル重合性官能基が導入された乳化剤として、具体的には、たとえば、アクアロンHS-10、HS-20、KH-10、BC-05、BC-10、BC-20（以上、いずれも第一工業製薬（株）製）、アデカリアソープSE10N（（株）ADEKA製）などがある。反応性乳化剤は、重合後にポリマー鎖に取り込まれるため、耐水性がよくなり好ましい。乳化剤の使用量は、モノマー100重量部に対して、0.3～5重量部、重合安定性や機械的安定性から0.5～1重量部がより好ましい。

[0143] 剥離時の加熱によって接着性樹脂自体の架橋反応が進み、接着性能が低下する接着性樹脂を用いることができる。その場合、剥離時の温度未満では接着性が低下しない点を考慮する必要がある。

[0144] （その他の成分）

本実施形態の接着性樹脂組成物は、その他の成分として、第1の実施形態と同様のものを用いることができる。

[0145] (接着性樹脂組成物の製造方法)

接着性樹脂組成物は、前記の接着性樹脂及びその用途に応じたその他の成分とメルドラム酸誘導体を既存の方法で混合することにより得られる。混合方法については、槽攪拌による混合や混練機による混合等を用いることができる。

[0146] (接着性樹脂組成物)

上述の製造方法により得られた接着性樹脂組成物において、メルドラム酸誘導体は、接着性樹脂 100 重量部に対し、0.1～50 重量部、好ましくは 0.5～40 重量部、より好ましくは 1 重量部～30 重量部の量で含むことができる。発泡剤（メルドラム酸誘導体）の添加量が当該範囲より少ないと、発生する二酸化炭素ガスの発生量が少なく、発泡剤としての効果が得られ難いため、剥離効果が小さい。一方、発泡剤の添加量が当該範囲より多いと、被着物を剥がした後に当該被着物に剥離層の一部が残る、いわゆる「糊残り」の原因となる。つまり、メルドラム酸誘導体が上記範囲で含まれていれば、剥離効果に優れ、糊残りが抑制された接着性樹脂組成物を得ることができる。

[0147] <積層体、自己剥離方法、用途>

図 1 に示される本実施形態の積層体 10 は、本実施形態の接着性樹脂組成物からなる剥離層 14 を用いた以外は、第 1 の実施形態と同様の構造を有する。

本実施形態の自己剥離方法は、上述の積層体 10 を用いる以外は、第 1 の実施形態と同様に行うことができる。

本実施形態の接着性樹脂組成物や積層体 10 は、第 1 の実施形態と同様の用途に適用することができる。

以上、図面を参照して本発明の第 2 の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

[0148] 以下、第 1 の実施例、第 2 の実施例により本発明をさらに具体的に説明す

るが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0149] [第1の実施例]

(製造例A1)

500 mL 4口フラスコにメチルマロン酸（東京化成工業(株)製）100 g 及び無水酢酸100 gを装入した。98%硫酸0.5 gを続けて装入した後、滴下漏斗にてメチルエチルケトン75 gを1時間かけて滴下した。室温にて24時間攪拌した後、酢酸エチル200 g及び蒸留水300 gを加えて分液ロートで有機層の抽出を行った。得られた有機層をエバポレーターで溶媒を留去することで、2-エチル-2,5-ジメチル-1,3-ジオキサノ-4,6-ジオンが75 g得られた。H¹NMR (300 MHz)を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 $\delta = 1.04 - 1.12$ (m, 3H), 1.57 - 1.61 (m, 3H), 1.71 (s, 1.12H), 1.77 (s, 1.92H), 1.95 - 2.16 (m, 2H), 3.53 - 5.65 (m, 1H)

[0150] (製造例A2)

製造例A1のメチルエチルケトン75 gをシクロペンタノン80 gに変更する以外は製造例A1の通り実施することで、8-メチル-6,10-ジオキサスピロ[4,5]デカン-7,9-ジオンが80 g得られた。H¹NMR (300 MHz)を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 $\delta = 1.53$ (d, 5.4 Hz, 3H), 1.84 - 1.97 (m, 4H), 2.21 - 2.27 (m, 4H), 3.63 (q, 5.4 Hz, 1H)

[0151] (製造例A3)

500 mL 4口フラスコに2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサノ-4,6-ジオン（東京化成工業(株)製）100 g及びジメチルホルムアミド100 gを装入した。炭酸カリウム95 gを続けて装入した後、滴下漏斗にて4-クロロメチルスチレン97 gを1時間かけて滴下した。40度にて24時間攪拌した後、酢酸エチル400 gを加えヌッチェで生成した固体を濾別した。蒸留水300 mLを用いて、分液ロートで2回洗浄を行った後、エバ

ポレーターで溶媒を留去することで、5-(p-スチリルメチル)-2, 2, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサソ-4, 6-ジオンが150 g得られた。H¹NMR (300 MHz) を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 δ = 0.97 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 3.31 (s, 2H), 5.22 (d, 12.0 Hz, 1H), 5.70 (d, 19.5 Hz, 1H), 6.65 (dd, 12.0, 19.5 Hz, 1H), 7.13 (d, 9.0 Hz, 2H), 7.31 (d, 9.0 Hz, 2H)

[0152] (製造例A4)

2, 2, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサソ-4, 6-ジオン100 gを製造例A1で合成した2-エチル-2, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソ-4, 6-ジオン92 gに変更する以外は製造例A3に従い実施することで、5-(p-スチリルメチル)-2-エチル-2, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソ-4, 6-ジオンが132 g得られた。H¹NMR (300 MHz) を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 δ = 0.43 (t, 8.1 Hz, 1.6H), 0.83 (s, 1.3H), 0.94 (t, 8.1 Hz, 1.4H), 1.27 (q, 8.1 Hz, 1.2H), 1.57 (s, 1.7H), 1.75 (s, 3H), 1.80 (q, 8.1 Hz, 0.8H), 3.31 (s, 2H), 5.22 (d, 12.0 Hz, 1H), 5.70 (d, 19.5 Hz, 1H), 6.65 (dd, 12.0, 19.5 Hz, 1H), 7.16 (d, 9.0 Hz, 2H), 7.31 (d, 9.0 Hz, 2H)

[0153] (製造例A5)

2, 2, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサソ-4, 6-ジオン100 gを製造例A2で合成した8-メチル-6, 10-ジオキサスピロ[4, 5]デカン-7, 9-ジオン85 gに変更する以外は製造例A3に従い実施することで、8-(p-スチリルメチル)-8-メチル-6, 10-ジオキサスピロ[4, 5]デカン-7, 9-ジオンが125 g得られた。H¹NMR (3

00 MHz) を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 $\delta = 1.28 - 1.38$ (m, 2H), $1.56 - 1.82$ (m, 4H), 1.74 (s, 3H), $2.00 - 2.05$ (m, 2H), 3.32 (s, 2H), 5.22 (d, 12.0 Hz, 1H), 5.70 (d, 12.0 Hz, 1H), 6.66 (dd, 12.0, 19.5 Hz, 1H), 7.13 (d, 9.0 Hz, 2H), 7.31 (d, 9.0 Hz, 2H)

[0154] (製造例 A 6)

製造例 A 1 のメチルエチルケトン 75 g をジエチルケトン 80 g に変更する以外は製造例 A 1 の通り実施することで、2, 2-ジエチル-5-メチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオンが 80 g 得られた。H 1 NMR (300 MHz) を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 $\delta = 1.04$ (q, 8.1 Hz, 6H), 1.58 (d, 7.8 Hz, 3H), 1.96 (s, 8.1 Hz, 2H), 2.05 (s, 8.1 Hz, 2H), 3.57 (q, 5.4 Hz, 1H)

[0155] (製造例 A 7)

2, 2, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン 100 g を製造例 A 1 で合成した 2, 2-ジエチル-5-メチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン 85 g に変更する以外は製造例 A 3 に従い実施することで、5-(p-スチリルメチル)-2, 2-ジエチル-5-メチル-1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオンが 132 g 得られた。H 1 NMR (300 MHz) を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 $\delta = 0.40$ (t, 8.1 Hz, 3H), 0.94 (t, 8.1 Hz, 3H), 1.14 (q, 8.1 Hz, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.80 (q, 8.1 Hz, 2H), 3.31 (s, 2H), 5.22 (d, 12.0 Hz, 1H), 5.70 (d, 19.5 Hz, 1H), 6.65 (dd, 12.0, 19.5 Hz, 1H), 7.13 (d, 9.0 Hz, 2H), 7.30 (d, 9.0 Hz, 2H)

[0156] (製造例 A 8)

500 mLの4口フラスコに、アクリル酸ブチル20 g、アクリル酸2-エチルヘキシル55 g、メタクリル酸メチル15 g、メタクリル酸ヒドロキシエチル10 g及び酢酸エチル100 gを加えて室温にて混合した。さらに、2, 2'-アゾビスバレロニトリル0.2 gを加えて、75度まで昇温した後、10時間攪拌を続けた。ジラウリル酸ジブチルスズ0.1 g、メタクリル酸2-イソシアネートエチル5 gを加え、75度でさらに10時間攪拌することで、分子量30万のアクリル系粘着材Lを得た。示差走査熱量分析（（株）島津製作所製、DSC-60）によりガラス転移点を測定したところ、-40℃であった。

[0157]（実施例A1）

500 mLの4口フラスコに、製造例A3で合成した5-（p-スチリルメチル）-2, 2, 5-トリメチルー1, 3-ジオキサノン-4, 6-ジオン15 g、アクリル酸ブチル20 g、アクリル酸2-エチルヘキシル63 g、メタクリル酸2 g及び酢酸エチル100 gを加えて室温にて混合した。さらに、2, 2'-アゾビスバレロニトリル0.2 gを加えて、75度まで昇温した後、10時間攪拌を続けることで、分子量30万のアクリル系粘着材Aを得た。示差走査熱量分析（（株）島津製作所製、DSC-60）によりガラス転移点を測定したところ、14℃であった。

得られたアクリル系粘着材A100重量部及びエポキシ化合物（三菱ガス化学（株）製、TETRAD-C）2重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物（接着性樹脂組成物）とした。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリータを用いて乾燥皮膜の厚さが20 μmの厚みになるように塗工した後、120℃で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、60℃にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離

し、以下の基準に従い剥離性および糊残りを確認した。結果を表1に示す。

[0158] (剥離性)

テープを真空チャックした後に、垂直にテープを持ち上げ剥離を行ったところ、剥離したものは○、剥がれなかったものを×とした。

(糊残り)

剥離した後にSUS板を目視にて判定を行った。少しでも糊残りが認められた場合には×とした。

[0159] (実施例A2)

5-(p-スチリルメチル)-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン15gを、製造例A4で合成した5-(p-スチリルメチル)-2-エチル-2,5-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンに変更する以外は、実施例A1の通りに行い、分子量30万のアクリル系粘着材Bを得た。示差走査熱量分析((株)島津製作所製、DSC-60)によりガラス転移点を測定したところ、13℃であった。

得られたアクリル系粘着材B100重量部及びエポキシ化合物(三菱ガス化学(株)製、TETRAD-C)2重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物とした。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケータを用いて乾燥皮膜の厚さが20μmの厚みになるように塗工した後、120℃で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、60℃にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、発泡性を確認した。ホットプレートより取り出した後、テープを剥離し、剥離性および糊残りを確認した。結果を表1に示す。

[0160] (実施例A3)

5-(p-スチリルメチル)-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン15gを製造例A5で合成した8-(p-スチリルメ

チル) - 8 - メチル - 6, 10 - ジオキサスピロ [4, 5] デカン - 7, 9 - ジオンに変更する以外は、実施例 A 1 の通りに行い、分子量 30 万のアクリル系粘着材 C を得た。示差走査熱量分析 ((株) 島津製作所製、DSC - 60) によりガラス転移点を測定したところ、11℃であった。

得られたアクリル系粘着材 C 100 重量部及びエポキシ化合物 (三菱ガス化学 (株) 製、TETRAD - C) 2 重量部及び酢酸エチル 50 重量部を加えて粘着材組成物とした。得られた粘着材組成物を、表面が離形処理された PET 上にアプリケータを用いて乾燥皮膜の厚さが 20 μ m の厚みになるように塗工した後、120℃で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PET フィルム上に貼り付け、60℃にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理された PET 側を剥離し、鏡面仕上げされた SUS 板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、発泡性を確認した。ホットプレートより取り出した後、テープを剥離し、剥離性および糊残りを確認した。結果を表 1 に示す。

[0161] (比較例 A 1)

500 mL の 4 口フラスコに、アクリル酸ブチル 80 g、アクリル酸エチル 15 g、メタクリル酸 5 g 及び酢酸エチル 100 g を加えて室温にて混合した。さらに、2, 2' - アゾビスバレロニトリル 0.2 g を加えて、75 度まで昇温した後、10 時間攪拌を続けることで、分子量 40 万のアクリル系粘着材 D を得た。示差走査熱量分析 ((株) 島津製作所製、DSC - 60) によりガラス転移点を測定したところ、-40℃であった。

得られたアクリル系粘着材 D 100 重量部及びエポキシ化合物 (三菱ガス化学 (株) 製、TETRAD - C) 2 重量部、2, 2' - アゾビス - (N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド) 25 重量部及び酢酸エチル 50 重量部を加えて粘着材組成物とした。得られた粘着材組成物を、表面が離形処理された PET 上にアプリケータを用いて乾燥皮膜の厚さが 20 μ m の厚みになるように塗工した後、100℃で2分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次

いで、PETフィルム上に貼り付け、40℃にて3日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行った。ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、剥離性および糊残りを確認した。結果を表1に示す。

[0162] (比較例A2)

比較例A1で得られたアクリル系粘着材D100重量部及びエポキシ化合物(三菱ガス化学(株)製、TETRAD-C)2重量部、マツモトマイクロスフェアFN-180(松本油脂製薬(株)製、熱膨張性マイクロカプセル)25重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物とした。得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションを用いて乾燥皮膜の厚さが20μmの厚みになるように塗工した後、100℃で2分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、40℃にて3日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行った。ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、剥離性および糊残りを確認した。結果を表1に示す。

[0163] [表1]

表 1

	剥離性	糊残り
実施例A1	○	○
実施例A2	○	○
実施例A3	○	○
比較例A1	○	×
比較例A2	○	×

[0164] (実施例A4)

実施例 A 1 で得られたアクリル系粘着材 A 1 0 0 重量部及びエポキシ化合物（三菱ガス化学（株）製、T E T R A D - C）2 重量部及び酢酸エチル 5 0 重量部を加えて粘着材組成物とした。得られた粘着材組成物を、表面が離形処理された P E T 上にアプリケータを用いて乾燥皮膜の厚さが 2 0 μ m の厚みになるように塗工した後、1 2 0 °C で 5 分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、P E T フィルム上に貼り付け、6 0 °C にて 1 日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理された P E T 側を剥離し、鏡面処理されたシリコンウエハにローラーにて貼り付けた後、1 時間放置した。1 8 0 度のホットプレート上で 3 分間加熱を行い、ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、汚染性評価のため、E S C A（E l e c t r o n S p e c t r o s c o p y f o r C h e m i c a l A n a l y s i s）測定（測定機器：V G 社 E S C A L A B 2 0 0 i X L、X 線源：A l K α 、分析領域： ϕ 1 5 0 μ m）を行い、シリコンウエハ表面の炭素の存在量を測定した。尚、評価については、炭素とシリコンの a t o m % の比率（C / S i）を用いた。結果を表 2 に示す。

[0165]（比較例 A 3）

比較例 A 1 で得られたアクリル系粘着材 D 1 0 0 重量部及びエポキシ化合物（三菱ガス化学社製、T E T R A D - C）2 重量部、2，2 - ジメチルー 1，3 - ジオキサソール 4，6 - ジオン（ワコーケミカル社製）2 5 重量部及び酢酸エチル 5 0 重量部を加えて粘着材組成物とした。得られた粘着材組成物を、表面が離形処理された P E T 上にアプリケータを用いて乾燥皮膜の厚さが 2 0 μ m の厚みになるように塗工した後、1 0 0 °C で 2 分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、P E T フィルム上に貼り付け、4 0 °C にて 3 日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理された P E T 側を剥離し、鏡面仕上げされたシリコンウエハにローラーにて貼り付けた後、1 時間放置した。1 8 0 度のホットプレート上で 3 分間加熱を行い、ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、実施例 A 3 と同様に、E S C A 測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0166] [表2]

表 2

	atom%			C/Si
	C	O	Si	
実施例A4	74.7	12.0	13.3	5.62
比較例A3	77.1	16.6	6.3	12.24

[0167] 実施例A4と比較例A3では、実施例A4の方がシリコンウエハ表面の炭素量が少なかった。このことから、実施例A4はシリコンウエハ上に付着している有機物が比較例A3よりも少ないこと、つまり、汚染量が少ないことがわかる。シリコンウエハ表面の炭素とシリコンのatom%の比率（C/Si）が、10以下であることが好ましく、より好ましくは6以下、さらに好ましくは1以下である。

[0168] (実施例A5)

5-(p-スチリルメチル)-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキササン-4,6-ジオン15gを、製造例A7で合成した5-(p-スチリルメチル)-2,2-ジエチル-5-メチル-1,3-ジオキササン-4,6-ジオンに変更する以外は、実施例A1の通りに行い、分子量30万のアクリル系粘着材Kを得た。示差走査熱量分析（（株）島津製作所製、DSC-60）によりガラス転移点を測定したところ、12℃であった。

得られたアクリル系粘着材K100重量部及びエポキシ化合物（三菱ガス化学（株）製、TETRAD-C）2重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物とした。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションタを用いて乾燥皮膜の厚さが20μmの厚みになるように塗工した後、120℃で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、60℃にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3

分間加熱を行い、発泡性を確認した。ホットプレートより取り出した後、テープを剥離し、剥離性および糊残りを確認した。結果を表3に示す。

[0169] (実施例A6)

500 mLの4口フラスコに、製造例A3で合成した5-(p-スチリルメチル)-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン10 g、アクリル酸ブチル20 g、アクリル酸2-エチルヘキシル68 g、メタクリル酸2 g 及び酢酸エチル100 gを加えて室温にて混合した。さらに、2,2'-アゾビスバレロニトリル0.2 gを加えて、75度まで昇温した後、10時間攪拌を続けることで、分子量30万のアクリル系粘着材Eを得た。示差走査熱量分析((株)島津製作所製、DSC-60)によりガラス転移点を測定したところ、-4℃であった。

得られたアクリル系粘着材E100重量部及びエポキシ化合物(三菱ガス化学(株)製、TETRAD-C)2重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物とした。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションタを用いて乾燥皮膜の厚さが20 μmの厚みになるように塗工した後、120℃で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、60℃にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、以下の基準に従い剥離性および糊残りを確認した。結果を表3に示す。

[0170] (実施例A7)

5-(p-スチリルメチル)-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン10 gを、製造例A4で合成した5-(p-スチリルメチル)-2-エチル-2,5-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンに変更する以外は、実施例A6の通りに行い、分子量30万のアクリル系粘着材Fを得た。示差走査熱量分析((株)島津製作所製、DSC-60

）によりガラス転移点を測定したところ、 -5°C であった。

得られたアクリル系粘着材F 1 0 0重量部及びエポキシ化合物（三菱ガス化学（株）製、T E T R A D - C）2重量部及び酢酸エチル5 0重量部を加えて粘着材組成物とした。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションを用いて乾燥皮膜の厚さが $20\mu\text{m}$ の厚みになるように塗工した後、 120°C で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、 60°C にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、発泡性を確認した。ホットプレートより取り出した後、テープを剥離し、剥離性および糊残りを確認した。結果を表3に示す。

[0171]（実施例A 8）

500 mLの4口フラスコに、製造例A 3で合成した5-（p-スチリルメチル）-2, 2, 5-トリメチルー1, 3-ジオキサノン-4, 6-ジオン18 g、アクリル酸ブチル20 g、アクリル酸2-エチルヘキシル60 g、メタクリル酸2 g及び酢酸エチル100 gを加えて室温にて混合した。さらに、2, 2'-アゾビスバレロニトリル0.2 gを加えて、75度まで昇温した後、10時間攪拌を続けることで、分子量20万のアクリル系粘着材Gを得た。示差走査熱量分析（（株）島津製作所製、DSC-60）によりガラス転移点を測定したところ、 20°C であった。

得られたアクリル系粘着材G 1 0 0重量部及びエポキシ化合物（三菱ガス化学（株）製、T E T R A D - C）2重量部及び酢酸エチル5 0重量部を加えて粘着材組成物とした。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションを用いて乾燥皮膜の厚さが $20\mu\text{m}$ の厚みになるように塗工した後、 120°C で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、 60°C にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを

表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、以下の基準に従い剥離性および糊残りを確認した。結果を表3に示す。

[0172] (実施例A9)

5-(p-スチリルメチル)-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン18gを、製造例A4で合成した5-(p-スチリルメチル)-2-エチル-2,5-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンに変更する以外は、実施例A8の通りに行い、分子量26万のアクリル系粘着材Hを得た。示差走査熱量分析((株)島津製作所製、DSC-60)によりガラス転移点を測定したところ、19℃であった。

得られたアクリル系粘着材H100重量部及びエポキシ化合物(三菱ガス化学(株)製、TETRAD-C)2重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物とした。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションを用いて乾燥皮膜の厚さが20μmの厚みになるように塗工した後、120℃で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、60℃にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、発泡性を確認した。ホットプレートより取り出した後、テープを剥離し、剥離性および糊残りを確認した。結果を表3に示す。

[0173] (実施例A10)

500mLの4口フラスコに、製造例A3で合成した5-(p-スチリルメチル)-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン15g、アクリル酸ブチル20g、アクリル酸2-エチルヘキシル61g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル1g、メタクリル酸2g及び酢酸エチル100gを加えて室温にて混合した。さらに、2,2'-アゾビスバレロニトリ

ル0.2gを加えて、75度まで昇温した後、10時間攪拌を続けることで、分子量25万のアクリル系粘着材Iを得た。示差走査熱量分析（（株）島津製作所製、DSC-60）によりガラス転移点を測定したところ、15℃であった。

得られたアクリル系粘着材I100重量部及びエポキシ化合物（三菱ガス化学（株）製、TETRAD-C）2重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物とした。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションを用いて乾燥皮膜の厚さが20μmの厚みになるように塗工した後、120℃で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、60℃にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、以下の基準に従い剥離性および糊残りを確認した。結果を表3に示す。

[0174]（実施例A11）

5-（p-スチリルメチル）-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキササン-4,6-ジオン15gを、製造例A4で合成した5-（p-スチリルメチル）-2-エチル-2,5-ジメチル-1,3-ジオキササン-4,6-ジオンに変更する以外は、実施例A10の通りに行い、分子量26万のアクリル系粘着材Jを得た。示差走査熱量分析（（株）島津製作所製、DSC-60）によりガラス転移点を測定したところ、-4℃であった。

得られたアクリル系粘着材J100重量部及びエポキシ化合物（三菱ガス化学（株）製、TETRAD-C）2重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物とした。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションを用いて乾燥皮膜の厚さが20μmの厚みになるように塗工した後、120℃で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け

、60℃にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、発泡性を確認した。ホットプレートより取り出した後、テープを剥離し、剥離性および糊残りを確認した。結果を表3に示す。

[0175] (実施例A12)

製造例A8で得られたアクリル系粘着材L100重量部及び製造例A3で合成した5-(p-スチリルメチル)-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン10重量部、イルガキュア369(BASF社製)1重量部、エポキシ化合物(三菱ガス化学(株)製、TETRAD-C)1重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物を得た。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションタを用いて乾燥皮膜の厚さが20μmの厚みになるように塗工した後、120℃で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、UV照射機にてUV照射(1400mJ)を行い、化学結合を行った後、さらに60℃にて1日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、以下の基準に従い剥離性および糊残りを確認した。結果を表3に示す。

[0176] (実施例A13)

5-(p-スチリルメチル)-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン10重量部を、15重量部に変更する以外は、実施例A12の通りに行い、粘着材組成物とした。

得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションタを用いて乾燥皮膜の厚さが20μmの厚みになるように塗工した後、120℃で5分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、UV照射機にてUV照射(1400mJ)を行い、さらに60℃にて1日間養

生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行い、ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、以下の基準に従い剥離性および糊残りを確認した。結果を表3に示す。

[0177] [表3]

表 3

	剥離性	糊残り
実施例A5	○	○
実施例A6	○	○
実施例A7	○	○
実施例A8	○	○
実施例A9	○	○
実施例A10	○	○
実施例A11	○	○
実施例A12	○	○
実施例A13	○	○

[0178] [第2の実施例]

(製造例B1)

500mL4口フラスコにメチルマロン酸(東京化成工業(株)製)100g及び無水酢酸100gを装入した。98%硫酸0.5gを続けて装入した後、滴下漏斗にてメチルエチルケトン75gを1時間かけて滴下した。室温にて24時間攪拌した後、酢酸エチル200g及び蒸留水300gを加えて分液ロートで有機層の抽出を行った。得られた有機層をエバポレーターで溶媒を留去することで、2-エチル-2,5-ジメチル-1,3-ジオキサネ-4,6-ジオンが75g得られた。H¹NMR(300MHz)を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 $\delta = 1.04 - 1.12$ (m, 3H), $1.57 - 1.61$ (m, 3H), 1.71 (s, 1.12H), 1.77 (s, 1.92H), $1.95 - 2.16$ (m, 2H), $3.53 - 5$

. 65 (m, 1H)

[0179] (製造例B2)

製造例B1のメチルエチルケトン75gをシクロペンタノン80gに変更する以外は製造例B1の通り実施することで、8-メチル-6,10-ジオキサスピロ[4,5]デカン-7,9-ジオンが80g得られた。H¹NMR (300MHz)を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 δ = 1.53 (d, 5.4Hz, 3H), 1.84-1.97 (m, 4H), 2.21-2.27 (m, 4H), 3.63 (q, 5.4Hz, 1H)

[0180] (製造例B3)

500mL4口フラスコに2,2-ジメチル-1,3-ジオキサネ-4,6-ジオン (東京化成工業株式会社製) 100g及びジメチルホルムアミド100gを装入した。炭酸カリウム200gを続けて装入した後、滴下漏斗にてヨウ化メチル197gを1時間かけて滴下した。40度にて12時間攪拌した後、酢酸エチル300gを加えヌッチェで生成した固体を濾別した。蒸留水300mLを用いて、分液ロートで2回洗浄を行った後、エバポレーターで溶媒を留去することで、2,2,5,5-テトラメチル-1,3-ジオキサネ-4,6-ジオンが114.8g得られた。H¹NMR (300MHz)を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 δ = 1.65 (s, 3H), 1.76 (s, 3H)

[0181] (製造例B4)

500mL4口フラスコに2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサネ-4,6-ジオン (東京化成工業(株)製) 100g及びジメチルホルムアミド100gを装入した。炭酸カリウム100gを続けて装入した後、滴下漏斗にて臭化ベンジル108gを1時間かけて滴下した。40度にて12時間攪拌した後、酢酸エチル300gを加えヌッチェで生成した固体を濾別した。蒸留水300mLを用いて、分液ロートで2回洗浄を行った後、エバポレーターで溶媒を留去することで、5-ベンジル-2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサネ-4,6-ジオンが145g得られた。H¹NMR (300M

H δ (z) を測定したところ、以下のピークが得られた。 $\delta = 0.97$ (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 3.31 (s, 2H), 6.80–7.42 (m, 5H)

[0182] (製造例 B5)

500 mL 4口フラスコに製造例 B1 で合成した 2-エチル-2, 5-ジメ

チル-1, 3-ジオキサソ-4, 6-ジオン 100 g 及びジメチルホルムア

ミド 100 g を装入した。炭酸カリウム 100 g を続けて装入した後、滴下

漏斗にてヨウ化メチル 81.5 g を 1 時間かけて滴下した。40 度にて 12

時間攪拌した後、酢酸エチル 300 g を加えヌッチェで生成した固体を濾別

した。蒸留水 300 mL を用いて、分液ロートで 2 回洗浄を行った後、エバポ

レーターで溶媒を留去することで、2-エチル-2, 5, 5-トリメチル-

1, 3-ジオキサソ-4, 6-ジオン 130 g が得られた。H 1 NMR (30

0 MHz) を測定したところ、以下のピークが得られた。 $\delta = 1.1$

5 (t, 8.1 Hz, 3H), 1.65 (s, 6H), 2.00 (q, 8.

1 Hz, 2H)

[0183] (製造例 B6)

2-エチル-2, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソ-4, 6-ジオン 1

00 g を 8-メチル-6, 10-ジオキサスピロ [4, 5] デカソ-7, 9

-ジオン 93.5 g に変更する以外は製造例 B5 の通り実施することで、8

, 8-ジメチル-6, 10-ジオキサスピロ [4, 5] デカソ-7, 9-ジ

オンが 80 g が得られた。H 1 NMR (300 MHz) を測定したところ、以下

のピークが得られた。 $\delta = 1.50$ (s, 6H), 1.84–1.9

7 (m, 4H), 2.21–2.27 (m, 4H)

[0184] (製造例 B7)

500 mL 4口フラスコに製造例 B1 で合成した 2-エチル-2, 5-ジメ

チル-1, 3-ジオキサソ-4, 6-ジオン 100 g 及びジメチルホルムア

ミド 100 g を装入した。

炭酸カリウム 100 g を続けて装入した後、滴下漏斗にて臭化ベンジル 10

8 g を 1 時間かけて滴下した。40 度にて 12 時間攪拌した後、酢酸エチル 300 g を加えヌツチエで生成した固体を濾別した。蒸留水 300 ml を用いて、分液ロートで 2 回洗浄を行った後、エバポレーターで溶媒を留去すると、5-ベンジル-2-エチル-2,5-ジメチル-1,3-ジオキサソ-4,6-ジオンが 140 g 得られた。¹H NMR (300 MHz) を測定したところ、以下のピークが得られた。 $\delta = 0.40$ (t, 8.1 Hz, 3H), 0.94 (t, 8.1 Hz, 3H), 1.14 (q, 8.1 Hz, 2H), 1.74 (s, H), 1.81 (q, 8.1 Hz, 2H), 3.31 (s, 2H), 6.80-7.42 (m, 5H)

[0185] (製造例 B 8)

2-エチル-2,5-ジメチル-1,3-ジオキサソ-4,6-ジオン 100 g を 8-メチル-6,10-ジオキサスピロ [4,5] デカソ-7,9-ジオン 93.5 g に変更する以外は製造例 B 7 の通り実施することで、8-ベンジル-8-メチル-6,10-ジオキサスピロ [4,5] デカソ-7,9-ジオンが 140 g 得られた。¹H NMR (300 MHz) を測定したところ、以下のピークが得られた。 $\delta = 1.28-1.38$ (m, 2H), 1.56-1.82 (m, 4H), 1.74 (s, 3H), 2.00-2.05 (m, 2H), 3.32 (s, 2H), 6.80-7.42 (m, 5H)

[0186] (製造例 B 9)

製造例 B 1 のメチルエチルケトン 75 g をジエチルケトン 80 g に変更する以外は製造例 B 1 の通り実施することで、2-ジエチル-5-メチル-1,3-ジオキサソ-4,6-ジオンが 80 g 得られた。¹H NMR (300 MHz) を測定したところ、以下のピークが得られた。 $\delta = 1.04$ (q, 8.1 Hz, 6H), 1.58 (d, 7.8 Hz, 3H), 1.96 (s, 8.1 Hz, 2H), 2.05 (s, 8.1 Hz, 2H), 3.57 (q, 5.4 Hz, 1H)

[0187] (製造例 B 10)

2-エチル-2, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン 100 g を製造例 B 9 で合成した 2, 2-ジエチル-5-メチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン 85 g に変更する以外は製造例 B 5 に従い実施することで、2, 2-ジエチル-5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオンが 95 g 得られた。H¹NMR (300 MHz) を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 $\delta = 1.15$ (t, 8.1 Hz, 6 H), 1.65 (s, 6 H), 2.00 (q, 8.1 Hz, 4 H)

[0188] (製造例 B 1 1)

2-エチル-2, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン 100 g を製造例 B 9 で合成した 2, 2-ジエチル-5-メチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン 85 g に変更する以外は製造例 B 7 に従い実施することで、5-ベンジル-2, 2-ジエチル-5-メチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオンが 95 g 得られた。H¹NMR (300 MHz) を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 $\delta = 0.40$ (t, 8.1 Hz, 3 H), 0.94 (t, 8.1 Hz, 3 H), 1.14 (q, 8.1 Hz, 2 H), 1.70 (s, 3 H), 1.80 (q, 8.1 Hz, 2 H), 3.31 (s, 2 H), 7.10-7.50 (m, 5 H)

[0189] (製造例 B 1 2)

500 mL 4口フラスコに 2, 2, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン (東京化成工業(株)製) 100 g 及びジメチルホルムアミド 100 g を装入した。炭酸カリウム 95 g を続けて装入した後、滴下漏斗にて 4-クロロメチルスチレン 97 g を 1 時間かけて滴下した。40 度にて 24 時間攪拌した後、酢酸エチル 400 g を加えヌッチェで生成した固体を濾別した。蒸留水 300 mL を用いて、分液ロートで 2 回洗浄を行った後、エバポレーターで溶媒を留去することで、5-(p-スチリルメチル)-2, 2, 5-トリメチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオンが 150 g 得られた。H¹NMR (300 MHz) を測定したところ、以下のようなピークが得られた。 $\delta = 0.97$ (s, 3 H), 1.60 (s, 3 H), 1.75 (s

, 3 H), 3.31 (s, 2 H), 5.22 (d, 12.0 Hz, 1 H), 5.70 (d, 19.5 Hz, 1 H), 6.65 (dd, 12.0, 19.5 Hz, 1 H), 7.13 (d, 9.0 Hz, 2 H), 7.31 (d, 9.0 Hz, 2 H)

[0190] (参考例 B 1)

500 mLの4口フラスコに、アクリル酸ブチル80 g、アクリル酸エチル15 g、メタクリル酸5 g 及び酢酸エチル100 gを加えて室温にて混合した。さらに、2, 2'-アゾビスバレロニトリル0.2 gを加えて、75度まで昇温した後、10時間攪拌を続けることで、分子量40万のアクリル系粘着材Aを得た。示差走査熱量分析((株)島津製作所製、DSC-60)によりガラス転移点を測定したところ、-40℃であった。

[0191] (参考例 B 2)

500 mLの4口フラスコに、製造例B12で合成した5-(p-スチリルメチル)-2, 2, 5-トリメチルー1, 3-ジオキサノン-4, 6-ジオン15 g、アクリル酸ブチル20 g、アクリル酸2-エチルヘキシル63 g、メタクリル酸2 g 及び酢酸エチル100 gを加えて室温にて混合した。さらに、2, 2'-アゾビスバレロニトリル0.2 gを加えて、75度まで昇温した後、10時間攪拌を続けることで、分子量30万のアクリル系粘着材Bを得た。示差走査熱量分析((株)島津製作所製、DSC-60)によりガラス転移点を測定したところ、14℃であった。

[0192] (実施例 B 1)

参考例B1で得られたアクリル系粘着材A100重量部及びエポキシ化合物(三菱ガス化学(株)製、TETRAD-C)1.5重量部、2, 2-ジメチルー1, 3-ジオキサノン-4, 6-ジオン25重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物とした。得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションを用いて乾燥皮膜の厚さが20 μmの厚みになるように塗工した後、100℃で2分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、60℃にて3日間養生することで

粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行った。ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、以下の基準に従い剥離性および糊残りを確認した。結果を表4に示す。

[0193] (剥離性)

テープを真空チャックした後に、垂直にテープを持ち上げ剥離を行ったところ、剥離したものは○、剥がれなかったものを×とした。

(糊残り)

剥離した後にSUS板を目視にて判定を行った。少しでも糊残りが認められた場合には×とした。

[0194] (実施例B2～B10)

2, 2-ジメチルー1, 3-ジオキサソーン4, 6-ジオン25重量部を表に示す化合物25重量部に変更した以外は、実施例B1と同様に試験を行った。結果を表4に示す。

[0195] (比較例B1)

参考例B1で得られたアクリル系粘着材A100重量部及びエポキシ化合物(三菱ガス化学(株)製、TETRAD-C)2重量部、2, 2'-アゾビス(N-ブチルー2-メチルプロピオンアミド)25重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物とした。得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションタを用いて乾燥皮膜の厚さが20 μ mの厚みになるように塗工した後、100℃で2分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、40℃にて3日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行った。ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、剥離性および糊残りを確認した。結果を表4に示す。

[0196] (比較例 B 2)

参考例 B 1 で得られたアクリル系粘着材 A 1 0 0 重量部及びエポキシ化合物 (三菱ガス化学 (株) 製、T E T R A D - C) 2 重量部、マツモトマイクロスフェア F N - 1 8 0 (松本油脂製薬 (株) 製、熱膨張性マイクロカプセル) 2 5 重量部及び酢酸エチル 5 0 重量部を加えて粘着材組成物とした。得られた粘着材組成物を、表面が離形処理された P E T 上にアプリケーションタを用いて乾燥皮膜の厚さが $20\mu\text{m}$ の厚みになるように塗工した後、 100°C で 2 分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、P E T フィルム上に貼り付け、 40°C にて 3 日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理された P E T 側を剥離し、鏡面仕上げされた S U S 板にローラーにて貼り付けた後、1 時間放置した。 180° のホットプレート上で 3 分間加熱を行った。ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、剥離性および糊残りを確認した。結果を表 4 に示す。

[0197] [表4]

表 4

		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	剥離性	糊残り
実施例B1		H	H	Me	Me	○	○
実施例B2		H	Me	Me	Me	○	○
実施例B3	製造例B3	Me	Me	Me	Me	○	○
実施例B4	製造例B4	Me	PhCH ₂	Me	Me	○	○
実施例B5	製造例B1	H	Me	Me	CH ₂ CH ₃	○	○
実施例B6	製造例B5	Me	Me	Me	CH ₂ CH ₃	○	○
実施例B7	製造例B7	Me	PhCH ₂	Me	CH ₂ CH ₃	○	○
実施例B8	製造例B2	H	Me	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		○	○
実施例B9	製造例B6	Me	Me	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		○	○
実施例B10	製造例B8	Me	PhCH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		○	○
比較例B1	2, 2'-アゾビス-(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)					○	×
比較例B2	マツモトマイクロスフェア-FN-180					○	×

※表中、R³およびR⁴が「CH₂CH₂CH₂CH₂」を表す場合は、R³およびR⁴が結合している炭素原子とともにシクロペンチル基を示す。

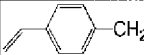
実施例 B2: 2, 2, 5 - トリメチル - 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン

[0198] (実施例 B 1 1 ~ B 1 4)

2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキサン - 4, 6 - ジオン 2 5 重量部を表 5 に示す化合物 2 5 重量部に変更した以外は、実施例 B 1 と同様に試験を行った。結果を表 5 に示す。

[0199] [表5]

表 5

		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	剥離性	糊残り
実施例B11	製造例B9	H	Me	Et	Et	○	○
実施例B12	製造例B10	Me	Me	Et	Et	○	○
実施例B13	製造例B11	Me	PhCH ₂	Et	Et	○	○
実施例B14	製造例B12	Me		Me	Me	○	○

[0200] (実施例B15)

参考例B2で得られたアクリル系粘着材B100重量部及びエポキシ化合物(三菱ガス化学(株)製、TETRAD-C)1.5重量部、2,2-ジメチルー1,3-ジオキサソーン4,6-ジオン25重量部及び酢酸エチル50重量部を加えて粘着材組成物とした。得られた粘着材組成物を、表面が離形処理されたPET上にアプリケーションタを用いて乾燥皮膜の厚さが20μmの厚みになるように塗工した後、100℃で2分間加熱して塗工溶液を乾燥させた。次いで、PETフィルム上に貼り付け、60℃にて3日間養生することで粘着テープとした。得られたフィルムを表面が離形処理されたPET側を剥離し、鏡面仕上げされたSUS板にローラーにて貼り付けた後、1時間放置した。180度のホットプレート上で3分間加熱を行った。ホットプレートより取り出した後、すぐにテープを剥離し、以下の基準に従い剥離性および糊残りを確認した。結果を表6に示す。

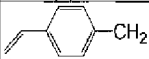
[0201] (実施例B16～B20)

2,2-ジメチルー1,3-ジオキサソーン4,6-ジオン25重量部を表6に示す化合物25重量部に変更した以外は、実施例B15と同様に試験を行った。結果を表6に示す。

[0202]

[表6]

表 6

		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	剥離性	糊残り
実施例B15		H	H	Me	Me	○	○
実施例B16	製造例B1	H	Me	Me	CH ₂ CH ₃	○	○
実施例B17	製造例B4	Me	PhCH ₂	Me	Me	○	○
実施例B18	製造例B6	Me	Me	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂		○	○
実施例B19	製造例B11	Me	PhCH ₂	Et	Et	○	○
実施例B20	製造例B12	Me		Me	Me	○	○

※表中、R³およびR⁴が「CH₂CH₂CH₂CH₂」を表す場合は、R³およびR⁴が結合している炭素原子とともにシクロペンチル基を示す。

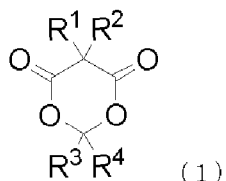
[0203] この出願は、2011年12月14日に出願された日本出願特願2011-273689、2011年12月14日に出願された日本出願特願2011-273692、2012年7月13日に出願された日本出願特願2012-157250、及び2012年7月13日に出願された日本出願特願2012-157251を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] メルドラム酸誘導体由来の構造を有する発泡性粘着ポリマーを含むことを特徴とする接着性樹脂組成物。

[請求項2] 前記メルドラム酸誘導体は下記一般式（1）

[化1]



（式（1）中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換または無置換の炭素数2～10アルケニル基、置換または無置換の炭素数2～10アルキニル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の炭素数7～12のアリールアルキル基、または置換または無置換のシリル基を表し、 R^1 と R^2 は互いに結合して、環構造を形成していてもよい。 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換または無置換の炭素数1～10アルキル基、置換または無置換の炭素数2～10アルケニル基、置換または無置換の炭素数2～10アルキニル基、置換または無置換のアリール基を表し、 R^3 と R^4 は互いに結合して、環構造を形成していてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^1 と R^2 とが互いに結合して形成される環構造および R^3 と R^4 とが互いに結合して形成される環構造の少なくとも1つは、置換基として、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、アジリジル基、チラニル基、オキセタニル基、チエタニル基、イソシアナト基、アミノ基、スルホン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、酸無水物基から選択される反応性官能基を有する。）

で表されることを特徴とする、請求項1に記載の接着性樹脂組成物。

[請求項3] 前記発泡性粘着ポリマーは、メルドラム酸誘導体が、該メルドラム酸誘導体に含まれる反応性官能基を介して結合した接着性樹脂を含んでなることを特徴とする、請求項1または2に記載の接着性樹脂組成物。

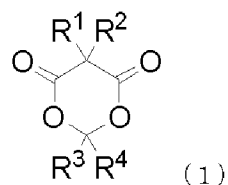
[請求項4] 前記発泡性粘着ポリマーは、
 (a) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^1 と R^2 とが互いに結合して形成される環構造、および R^3 と R^4 とが互いに結合して形成される環構造の少なくとも1つが、置換基として、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選択される反応性官能基を有する、一般式(1)で表されるメルドラム酸誘導体由来の構成単位と、
 (b) (メタ)アクリル酸誘導体由来の構成単位と、
 を含んでなる、請求項2または3に記載の接着性樹脂組成物。

[請求項5] 前記メルドラム酸誘導体は、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つが、ビニル基を置換基として有するベンジル基である、請求項4に記載の接着性樹脂組成物。

[請求項6] 示差走査熱量分析により測定したガラス転移点が40℃以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の接着性樹脂組成物。

[請求項7] 下記一般式(1)

[化2]



(式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換または無置換の炭素数2～10のアルケニル基、置換または無置換の炭素数2～10アルキニル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の炭素数7～12のアリールアルキル基、または置換または

無置換のシリル基を表し、 R^1 と R^2 は互いに結合して、環構造を形成していてもよい。 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換または無置換の炭素数1～10アルキル基、置換または無置換の炭素数2～10のアルケニル基、置換または無置換の炭素数2～10のアルキニル基、置換または無置換のアリール基を表し、 R^3 と R^4 は互いに結合して、環構造を形成していてもよい。)

で表されるメルドラム酸誘導体と、

接着性樹脂と、

を含むことを特徴とする接着性樹脂組成物。

[請求項8] 上記一般式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ベンジル基、を表し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、を表し、 R^3 と R^4 は互いに結合してシクロペンチル基、を形成する、ことを特徴とする請求項7に記載の接着性樹脂組成物。

[請求項9] 前記接着性樹脂が、示差走査熱量分析により測定したガラス転移点 T_g が40℃以下であることを特徴とする請求項7または8に記載の接着性樹脂組成物。

[請求項10] 前記接着性樹脂が、アクリル系感圧接着剤であることを特徴とする請求項7乃至9のいずれかに記載の接着性樹脂組成物。

[請求項11] 基材と、

前記基材上に形成された、請求項1乃至10のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなる剥離層と、

前記剥離層上に貼着された被着物と、
からなる積層体。

[請求項12] 基材と、前記基材上に形成された、請求項1乃至6のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなる剥離層と、前記剥離層上に貼着された被着物と、からなる積層体を用いた自己剥離方法であって、

前記積層体を、該接着性樹脂組成物に含まれる、メルドラム酸誘導

体由来の構造を有する発泡性粘着ポリマーの、該メルドラム酸誘導体が分解する温度以上に加熱することにより、前記剥離層に含まれる該化合物が分解し、前記剥離層と前記被着物との界面における前記剥離層の接着強度を低下させる工程を備える、自己剥離方法。

[請求項13] 基材と、前記基材上に形成された、請求項7乃至10のいずれかに記載の接着性樹脂組成物を含む剥離層と、前記剥離層上に貼着された被着物と、からなる積層体を用いた自己剥離方法であって、

前記積層体を、メルドラム酸誘導体が分解する温度以上に加熱することにより、前記剥離層に含まれる該メルドラム酸誘導体が分解し、前記剥離層と前記被着物との界面における前記剥離層の接着強度を低下させる工程を備える、自己剥離方法。

[請求項14] 基材層と、前記基材層上に形成された、請求項1乃至10のいずれかに記載の接着性樹脂組成物を含む剥離層とを備えるテープ。

[請求項15] 請求項14に記載のテープを、前記剥離層を介して基板の被研磨面の裏面上に貼り付ける工程と、

前記基板の被研磨面を研磨する工程と、

研磨工程後、前記テープの前記剥離層に熱を加えて前記裏面から前記テープを剥離する工程と、

を有する、基板の研磨方法。

[請求項16] 請求項1乃至10のいずれかに記載の接着性樹脂組成物によって被着物を支持体に固定する工程と、

前記被着物をダイシングする工程と、

熱を加えることによって個片化された前記被着物を前記支持体から剥離させる工程と、

を有する、ダイシング方法。

[請求項17] 請求項1乃至10のいずれかに記載の接着性樹脂組成物によって支持体に半導体チップを固定する工程と、

前記半導体チップを樹脂で封止する工程と、

熱を加えることによって前記支持体から、樹脂で封止された半導体チップを剥離する工程と、
を有する、半導体パッケージの製造方法。

[請求項18] 請求項14に記載のテープを、前記剥離層を介して被めっき体のめっきしない部分に貼り付ける工程と、
前記被めっき体をめっき処理する工程と、
めっき処理工程後、前記被めっき体に貼り付けられている前記テープの剥離層に熱を加えて前記テープを剥離する工程と、
を有する、めっき方法。