

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/181769 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 7/40 (2018.01) C09J 7/22 (2018.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/013356

(22) 国際出願日: 2018年3月29日(29.03.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-073241 2017年3月31日(31.03.2017) JP

(71) 出願人: リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 阿久津 高志 (AKUTSU, Takashi); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 揮一郎 (KATO, Kiichiro); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 土渕 晃司 (TSUCHIBUCHI, Koji); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番

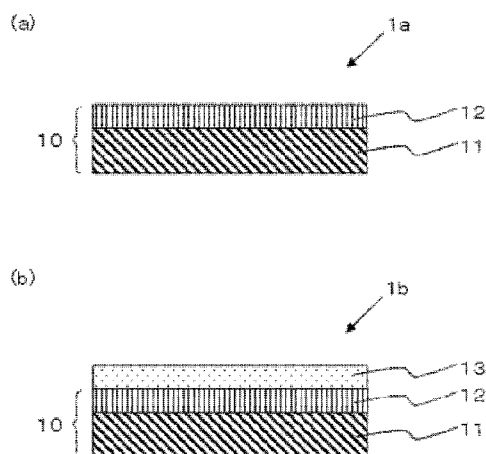
2号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着シート



(57) Abstract: Provided is an adhesive sheet comprising a layered body in which an adhesive layer (X1) and a non-adhesive thermally expandable substrate (Y) are directly layered in this order. The layered body is formed by directly layering, in this order, a material for forming the adhesive layer (X1), namely, a coating film (x1') comprising a composition (x1), and a material for forming the thermally expandable substrate (Y), namely, a coating film (y') comprising a composition containing a resin and thermally expandable particles, then simultaneously irradiating the coating film (x1') and the coating film (y') with an energy beam. The adhesive sheet leaves little adhesive residue on the surface of an adherend after being heated and peeled off, has good interfacial adhesion between the substrate and the adhesive layer, and exhibits excellent adhesion during temporary fixing and excellent peelability when heated.

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：粘着剤層（X 1）及び非粘着性である熱膨張性基材（Y）がこの順で直接積層されている積層体を有する粘着シートであって、前記積層体が、粘着剤層（X 1）の形成材料である組成物（x 1）からなる塗膜（x 1'）と、熱膨張性基材（Y）の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物（y）からなる塗膜（y'）と、をこの順で直接積層した後、塗膜（x 1'）及び塗膜（y'）を同時にエネルギー線照射して形成されたものである、粘着シートを提供する。当該粘着シートは、加熱剥離後の被着体表面の糊残りが少なく、基材と粘着剤層の間の界面密着性が良好であり、仮固定時の接着性及び加熱剥離性に優れる。

明 細 書

発明の名称：粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 粘着シートは、部材を半永久的に固定する用途だけでなく、建材、内装材、電子部品等を加工する際にこれらを仮固定するための仮固定用途に使用される場合がある。このような仮固定用途の粘着シートには、使用時の接着性と、使用後の剥離性との両立が要求される。

従来、上述の要求を満たす仮固定用途の粘着シートとして、基材上に熱膨張性粒子を含む粘着剤層を設けた加熱剥離型粘着シートが知られている。加熱剥離型粘着シートは、加熱により熱膨張性粒子を発泡又は膨張させることで接着力が低下し、被着体より容易に剥離できるという特徴を有する。そのため、電子部品の製造工程時における仮固定手段やリサイクル用ラベル等として用いられている。

[0003] 例えば、特許文献1には、基材の少なくとも片側に熱膨張性微小球を含有する熱膨張性粘着層が設けられた加熱剥離型粘着シートであって、熱膨張性粘着層の厚さに対して該粘着層に添加する熱膨張性微小球の最大粒径を調整することにより、加熱前の熱膨張性粘着層表面の中心線平均粗さを $0.4\mu\text{m}$ 以下に設定したことを特徴とする電子部品切断時の仮固定用加熱剥離型粘着シートが開示されている。

近年、電子部品の小型化が進むにつれて、粘着シートと被着体との接着面積が小さくなっており、チップ飛び等の接着不具合の発生してしまう場合があった。特許文献1に記載される加熱剥離型粘着シートは、熱膨張性粘着層の表面粗さを小さく抑えることで粘着シートとの有効な接触面積を確保でき、チップ飛び等の接着不具合の発生を防止できる旨の記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3594853号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来の加熱剥離型粘着シートは、加熱により熱膨張性粒子を発泡又は膨張させることにより、当該熱膨張性粒子を含む粘着剤層が膨張する。この粘着剤層の膨張により、被着体と接触している粘着剤層の表面が凹凸状に変形して、粘着剤層と被着体との接着面積が減少する。その結果、粘着剤層による接着力が減少し、粘着シートを容易に被着体から剥離することができる。

しかしながら、加熱により熱膨張性粒子が発泡又は膨張した際に、当該熱膨張性粒子を含む粘着剤層の内部での破壊、即ち、粘着剤層の凝集破壊が起こりやすい。その結果、加熱剥離後の被着体表面に粘着剤が残るという問題（所謂、糊残り）が懸念される。

また、基材と粘着剤層の間の密着性が悪い場合には、加熱によって熱膨張性粘着層を膨張させた際に、基材と粘着剤層の間での望まない剥離を引き起こす可能性もある。

[0006] さらに、特許文献1に記載される加熱剥離型粘着シートは、仮固定時の接着性を向上させる観点から熱膨張性粘着層の表面粗さを小さく抑えており、そのために熱膨張性粘着層に添加する熱膨張性微小球の粒径を小さくする設計としている。しかしながら、熱膨張性微小球の粒径を小さくし過ぎると、表面粗さが小さくなることにより、界面密着性が悪くなり、加熱剥離後の被着体表面の糊残りが懸念される。

[0007] 本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたものであって、加熱剥離後の被着体表面の糊残りが少なく、基材と粘着剤層の間の界面密着性が良好であり、仮固定時の接着性及び加熱剥離性に優れる粘着シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、基材に熱膨張性粒子を含ませ、かつ、当該基材と粘着剤層とを含む積層体を特定の方法で形成することにより、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、下記〔１〕～〔９〕を提供するものである。

〔１〕粘着剤層（Ｘ１）及び非粘着性である熱膨張性基材（Ｙ）がこの順で直接積層されている積層体を有する粘着シートであって、

前記積層体が、

粘着剤層（Ｘ１）の形成材料である組成物（ x １）からなる塗膜（ x １'）と、

熱膨張性基材（Ｙ）の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物（ y ）からなる塗膜（ y '）と、

をこの順で直接積層した後、塗膜（ x １'）及び塗膜（ y '）を同時にエネルギー線照射して形成されたものである、粘着シート。

〔２〕前記エネルギー線照射が紫外線照射である、上記〔１〕に記載の粘着シート。

〔３〕熱膨張性基材（Ｙ）が、下記要件（１）を満たす、上記〔１〕又は〔２〕に記載の粘着シート。

・要件（１）：前記熱膨張性粒子の膨張開始温度（ t ）における、熱膨張性基材（Ｙ）の貯蔵弾性率 E' （ t ）が、 1.0×10^7 Pa以下である。

〔４〕熱膨張性基材（Ｙ）が、下記要件（２）を満たす、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の粘着シート。

・要件（２）： 23°C における、熱膨張性基材（Ｙ）の貯蔵弾性率 E' （ 23 ）が、 1.0×10^6 Pa以上である。

〔５〕熱膨張性基材（Ｙ）の厚さが $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の粘着シート。

〔６〕熱膨張性基材（Ｙ）の表面におけるプローブタックの値が、 $50 \text{ mN} / 5 \text{ mm } \phi$ 未満である、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の粘着シート。

[7] 前記積層体が粘着剤層(X2)を更に含み、粘着剤層(X1)、熱膨張性基材(Y)、及び粘着剤層(X2)がこの順で直接積層されている、上記[1]～[6]のいずれに記載の粘着シート。

[8] 前記積層体が、

粘着剤層(X1)の形成材料である組成物(x1)からなる塗膜(x1')と、

熱膨張性基材(Y)の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物(y)からなる塗膜(y')と、

粘着剤層(X2)の形成材料である組成物(x2)からなる塗膜(x2')と、

をこの順で直接積層した後、塗膜(x1')、(y')及び(x2')を同時にエネルギー線照射して形成されたものである、上記[7]に記載の粘着シート。

[9] 前記熱膨張性粒子の23℃における膨張前の平均粒子径が、3～100μmである、上記[1]～[8]のいずれかに記載の粘着シート。

発明の効果

[0010] 本発明の粘着シートは、加熱剥離後の被着体表面の糊残りが少なく、基材と粘着剤層の間の界面密着性が良好であり、仮固定時の接着性及び加熱剥離性に優れる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の粘着シートの構成の一例を示す、粘着シートの断面模式図である。

[図2]本発明の粘着シートの構成の一例を示す、両面粘着シートの断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明において、「有効成分」とは、対象となる組成物に含まれる成分のうち、希釈溶媒を除いた成分を指す。

また、質量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ

ィー（GPC）法で測定される標準ポリスチレン換算の値であり、具体的には実施例に記載の方法に基づいて測定した値である。

[0013] 本発明において、例えば、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」と「メタクリル酸」の双方を示し、他の類似用語も同様である。

また、好ましい数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは10～90、より好ましくは30～60」という記載から、「好ましい下限値（10）」と「より好ましい上限値（60）」とを組み合わせ、**「10～60」とすることもできる。**

[0014] 《粘着シート》

本発明の粘着シートについて説明する。

本発明の粘着シートは、粘着剤層（X1）及び非粘着性である熱膨張性基材（Y）がこの順で直接積層されている積層体を有する粘着シートである。ここで、前記積層体は、粘着剤層（X1）の形成材料である組成物（x1）からなる塗膜（x1'）と、熱膨張性基材（Y）の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物（y）からなる塗膜（y'）と、をこの順で直接積層した後、塗膜（x1'）及び塗膜（y'）を同時にエネルギー線照射して形成されたものである。

ここで、前述の「直接積層」とは、層と層とが、当該2つの層の間に他の層を介さずに、直接接触している構成を指す。即ち、本発明において、粘着剤層（X1）と熱膨張性基材（Y）とは、その間に他の層を介さずに、直接接触している。

[0015] 本発明の粘着シートを被着体から剥離する際には、加熱により熱膨張性基材（Y）中の熱膨張性粒子が膨張し、熱膨張性基材（Y）の表面に凹凸が形成されると共に、その凹凸上に積層している粘着剤層（X1）も押し上げられ、粘着剤層（X1）の表面にも凹凸が形成される。そして、粘着剤層（X1）の表面に凹凸が形成されることで、被着体と粘着剤層（X1）の表面との接触面積が減少すると共に、被着体と粘着剤層（X1）の表面との間に空

間が生じる。その結果、粘着剤層（X 1）の表面に貼付した被着体から粘着シートをわずかな力で容易に剥離することができる。

本発明の粘着シートにおいては、熱膨張性粒子を粘着剤層（X 1）にではなく、熱膨張性基材（Y）中に含めることで、加熱による粘着剤層（X 1）の凝集破壊を抑制することができる。これにより、加熱剥離後の被着体表面の糊残りを少なくすることができる。

また、本発明の粘着シートにおいては積層体を上述のように特定の方法で形成しているため、粘着剤層（X 1）と熱膨張性基材（Y）との界面密着性が高くすることができる。これにより、熱膨張性基材（Y）中の熱膨張性粒子が膨張して、熱膨張性基材（Y）の表面に凹凸が形成されても、粘着剤層（X 1）と熱膨張性基材（Y）との間での望まない剥離を抑制することができる。上述したように、粘着剤層（X 1）の表面にも凹凸が形成される。

[0016] 図 1 及び図 2 は、本発明の粘着シートの構成の一例を示す断面模式図である。

本発明の一態様の粘着シートの具体的な構成として、例えば、図 1（a）に示すような、粘着剤層（X 1）1 2 及び熱膨張性基材（Y）1 1 がこの順で直接積層されている積層体 1 0 を有する粘着シート 1 a が挙げられる。また、図 1（b）に示す粘着シート 1 b のように、粘着剤層（X 1）1 2 の表面上に、さらに剥離材 1 3 を有する構成としてもよい。

[0017] 本発明の別の態様の粘着シートの具体的な構成としては、図 2（a）に示すような、粘着剤層（X 1）1 2 1、熱膨張性基材（Y）1 1、及び粘着剤層（X 2）1 2 2 がこの順で直接積層されている積層体 1 0 を有する両面粘着シート 2 a が挙げられる。また、図 2（b）に示す両面粘着シート 2 b のように、粘着剤層（X 1）1 2 1 の表面上にさらに剥離材 1 3 1 を有し、粘着剤層（X 2）1 2 2 の粘着表面上にさらに剥離材 1 3 2 を有する構成としてもよい。

なお、図 2（b）に示す両面粘着シート 2 b において、剥離材 1 3 1 を粘着剤層（X 1）1 2 1 から剥がす際の剥離力と、剥離材 1 3 2 を粘着剤層（

X2) 122から剥がす際の剥離力とが同程度である場合、双方の剥離材を外側へ引っ張って剥がそうとすると、粘着剤層が、2つの剥離材に伴って分断されて引き剥がされるという現象が生じることがある。

このような現象を抑制する観点から、2つの剥離材131、132は、互いに貼付される粘着剤層からの剥離力が異なるように設計された2種の剥離材を用いることが好ましい。

[0018] その他の粘着シートとしては、図2(a)に示す両面粘着シート2aにおいて、粘着剤層(X1)121及び粘着剤層(X2)122の一方の表面に、両面に剥離処理が施された剥離材が積層したものを、ロール状に巻いた構成を有する両面粘着シートであってもよい。

[0019] <積層体>

本発明の粘着シートが有する積層体は、粘着剤層(X1)及び非粘着性である熱膨張性基材(Y)がこの順で直接積層されている積層体であり、粘着剤層(X1)の形成材料である組成物(x1)からなる塗膜(x1')と、熱膨張性基材(Y)の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物(y)からなる塗膜(y')と、をこの順で直接積層した後、塗膜(x1')及び塗膜(y')を同時にエネルギー線照射して形成されたものである。

前記エネルギー線照射としては、紫外線照射や電子線照射が挙げられるが、不必要な反応を生じさせない観点から、好ましくは紫外線照射である。

本発明においては、塗膜(x1')及び塗膜(y')を「同時に」エネルギー線照射積層体を形成しているため、塗膜(x1')と塗膜(y')を「別々に」エネルギー線照射して積層体を形成する方法と比較して、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面密着性を高めることができる。

粘着剤層(X1)の形成材料である組成物(x1)からなる塗膜(x1')と、熱膨張性基材(Y)の形成材料である組成物(y)からなる塗膜(y')とを同時にエネルギー線照射する過程で、界面付近で塗膜の混層が生じつつ、互いの組成物に含まれる樹脂の分子鎖が絡み合うことで、粘着剤層(X1)と熱膨張性基材(Y)との界面密着性が向上するものと考えられる。

[0020] 塗膜（ $x1'$ ）と塗膜（ y' ）を「別々に」エネルギー線照射して積層体を形成する方法の一例としては、以下の方法が挙げられる。

剥離フィルム等の剥離材の剥離処理面上に組成物（ $x1$ ）を塗布して塗膜（ $x1'$ ）を形成し、その塗膜（ $x1'$ ）をエネルギー線照射して粘着剤層（ $X1$ ）を形成する。また、別に用意した剥離フィルム等の剥離材の剥離処理面上に、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物（ y ）を塗布して塗膜（ y' ）を形成し、その塗膜（ y' ）をエネルギー線照射して熱膨張性基材（ Y ）を形成する。その後、粘着剤層（ $X1$ ）の剥離材と接していない面と、熱膨張性基材（ Y ）の剥離材と接していない面と、を張り合わせて積層体を形成する。

[0021] 上述のような、塗膜（ $x1'$ ）と塗膜（ y' ）を「別々に」エネルギー線照射して積層体を形成する方法では、粘着剤層（ $X1$ ）と熱膨張性基材（ Y ）とが、別々に形成されたものであるため、粘着剤層（ $X1$ ）と熱膨張性基材（ Y ）との界面密着力が低い。

[0022] 本発明の一態様の粘着シートが有する積層体は、好ましくは、粘着剤層（ $X1$ ）の形成材料である組成物（ $x1$ ）と、熱膨張性基材（ Y ）の形成材料である組成物（ y ）とを同時に塗布して、塗膜（ $x1'$ ）と塗膜（ y' ）とをこの順で直接積層した後、塗膜（ $x1'$ ）及び塗膜（ y' ）を同時にエネルギー線照射して形成されたものである。組成物（ $x1$ ）と組成物（ y ）とを同時に塗布することで、各組成物を逐次塗布する場合と比べて、互いの組成物に含まれる樹脂の分子鎖の絡み合いが促進されるため、粘着剤層（ $X1$ ）と熱膨張性基材（ Y ）との界面密着性をより高めることができる。

[0023] 本発明の一態様の粘着シートが有する積層体は、粘着剤層（ $X2$ ）を更に含み、粘着剤層（ $X1$ ）、熱膨張性基材（ Y ）、及び粘着剤層（ $X2$ ）がこの順で直接積層されている構成としてもよい。なお、粘着剤層（ $X2$ ）は組成物（ $x2$ ）から形成された層である。

上述の粘着剤層（ $X2$ ）を更に含む積層体を形成する方法としては、例えば、組成物（ $x2$ ）を膨張性基材（ Y ）上に塗布して塗膜（ $x2'$ ）を形成

し、その塗膜（ $x'2$ ）をエネルギー線照射して形成する方法が挙げられる。また、例えば、塗膜（ $x'2$ ）をエネルギー線照射して予め作成した粘着剤層（ $X2$ ）を、膨張性基材（ Y ）上に直接貼付してもよい。

[0024] 上述の粘着剤層（ $X2$ ）を更に含む積層体は、好ましくは、粘着剤層（ $X1$ ）の形成材料である組成物（ $x1$ ）からなる塗膜（ $x'1$ ）と、熱膨張性基材（ Y ）の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物（ y ）からなる塗膜（ y' ）と、粘着剤層（ $X2$ ）の形成材料である組成物（ $x2$ ）からなる塗膜（ $x'2$ ）とをこの順で直接積層した後、塗膜（ $x'1$ ）、（ y' ）及び（ $x'2$ ）を同時にエネルギー線照射して形成されたものである。

粘着剤層（ $X2$ ）を更に含む積層体をこのように形成することで、上述した理由により、熱膨張性基材（ Y ）と粘着剤層（ $X2$ ）との界面密着性も高めることができる。

[0025] 上述の粘着剤層（ $X2$ ）を更に含む積層体は、より好ましくは、粘着剤層（ $X1$ ）の形成材料である組成物（ $x1$ ）と、熱膨張性基材（ Y ）の形成材料である組成物（ y ）と、粘着剤層（ $X2$ ）の形成材料である組成物（ $x2$ ）とを同時に塗布して、塗膜（ $x'1$ ）、（ y' ）及び（ $x'2$ ）をこの順で直接積層した後、塗膜（ $x'1$ ）、（ y' ）及び（ $x'2$ ）を同時にエネルギー線照射して形成されたものである。

粘着剤層（ $X2$ ）を更に含む積層体をこのように形成することで、上述した理由により、熱膨張性基材（ Y ）と粘着剤層（ $X2$ ）との界面密着性もより高めることができる。

[0026] なお、本発明において、粘着シートが有する積層体を、前述のとおり製造方法にて特定しているが、そのような製造方法による特定をせざるを得ない事情が存在する。

粘着剤層（ $X1$ ）と熱膨張性基材（ Y ）との界面について、客観的な物性値による評価として、例えば、積層体の厚さ方向に切断した断面における粘着剤層（ $X1$ ）と熱膨張性基材（ Y ）との界面を、電子顕微鏡等を用いて観

察することで、界面の粗さを測定する方法が考えられる。しかしながら、当該界面の粗さは、微少であるため、正確に測定することができず、また、観察する領域による粗さの状態の相違が非常に大きい。そのため、界面の粗さ等の特定の物性値による評価が極めて難しい。

また、粘着剤層（X 1）に含まれる粘着性樹脂や、熱膨張性基材（Y）に含まれる樹脂の種類によっては、電子顕微鏡等を用いて、粘着剤層（X 1）と熱膨張性基材（Y）との界面を観察しようとしても、界面が不明瞭となり、そもそも粗さの測定自体が困難となる場合がある。

さらに、積層体の断面を得るために、積層体を厚さ方向に切断する際に、当該積層体は樹脂から形成されているものであるため、粘着剤層（X 1）と熱膨張性基材（Y）との界面の形状が崩れてしまい、当該界面の状態を正確に評価できないという事情も存在する。

このような事情から、本発明においては、粘着シートが有する積層体を、上述のとおり製造方法にて特定している。

なお、積層体が、粘着剤層（X 1）、熱膨張性基材（Y）、及び粘着剤層（X 2）がこの順で直接積層されている構成であって、塗膜（x 1'）と（y'）と（x 2'）とをこの順で直接積層した後、塗膜（x 1'）、（y'）及び（x 2'）を同時にエネルギー線照射して形成されたものである場合についても、粘着剤層（X 1）と熱膨張性基材（Y）との界面及び熱膨張性基材（Y）と粘着剤層（X 2）との界面について、上記と同様の事情が存在し、そのような製造方法による特定をせざるを得ない。

[0027] なお、塗膜（x 1'）、（y'）及び（x 2'）を形成する方法、及び形成した塗膜のエネルギー線照射条件については、それぞれ、後述の「粘着シートの製造方法」の項目に記載のとおりである。

[0028] 本発明の粘着シートが有する積層体の厚さとしては、好ましくは10～1200 μ m、より好ましくは25～500 μ m、更に好ましくは40～300 μ m、より更に好ましくは55～200 μ mである。

[0029] 本発明の粘着シートが有する粘着剤層（X 1）の厚さは、優れた粘着力を

発現させる観点、及び、加熱処理による熱膨張性基材（Y）中の熱膨張性粒子の膨張により、粘着剤層（X1）の表面に凹凸を形成し易くする観点から、好ましくは1～100 μ m、より好ましくは2～70 μ m、更に好ましくは3～40 μ m、より更に好ましくは5～30 μ mである。

[0030] 本発明の粘着シートが有する熱膨張性基材（Y）の厚さは、好ましくは10～1000 μ m、より好ましくは20～500 μ m、更に好ましくは25～400 μ m、より更に好ましくは30～300 μ mである。

[0031] 本発明の一態様の粘着シートが有する積層体が粘着剤層（X2）を更に含む場合、優れた粘着力を発現させる観点、及び、加熱処理による熱膨張性基材（Y）中の熱膨張性粒子の膨張により、粘着剤層（X2）の表面に凹凸を形成し易くする観点から、好ましくは1～100 μ m、より好ましくは2～70 μ m、更に好ましくは3～40 μ m、より更に好ましくは5～30 μ mである。

[0032] 本明細書において、積層体の厚さはJIS K6783、Z1702、Z1709に準拠した定圧厚さ測定器を用いて測定された値であって、具体的には実施例に記載の方法に基づいて測定された値を意味する。

また、積層体を構成する各層の厚さは、前述の積層体の厚さと同じ方法で測定してもよく、また、例えば、積層体を厚さ方向に切断した断面を走査型電子顕微鏡で観察して、各層の厚さの比をそれぞれ測定し、前述の方法で測定した積層体の厚さから算出してもよい。

[0033] 本発明の粘着シートが有する積層体において、23℃における、熱膨張性基材（Y）の厚さと粘着剤層（X1）の厚さとの比（熱膨張性基材（Y）／粘着剤層（X1））としては、対象物の位置ズレを防止する観点から、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは1.0以上、より更に好ましくは5.0以上であり、また、剥離する際に、わずかな力で容易に剥離し得る粘着シートとする観点から、好ましくは1000以下、より好ましくは200以下、更に好ましくは60以下、より更に好ましくは30以下である。

本発明の一態様の粘着シートが有する積層体が粘着剤層（X 2）を更に含む場合、23℃における、熱膨張性基材（Y）の厚さと粘着剤層（X 2）の厚さとの比（熱膨張性基材（Y）／粘着剤層（X 2））としても、同様の観点から、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは1.0以上、より更に好ましくは5.0以上であり、また、好ましくは1000以下、より好ましくは200以下、更に好ましくは60以下、より更に好ましくは30以下である。

[0034] なお、本発明の粘着シートが有する前記積層体は、前述のとおり、塗膜のエネルギー線照射過程で2つの塗膜間で混層が生じ、粘着剤層（X 1）と熱膨張性基材（Y）との界面、及び、熱膨張性基材（Y）と粘着剤層（X 2）との界面が、消失する程に不明瞭となる場合がある。

2つの塗膜間及び形成された層の間に混層が生じている場合、例えば、前述したように、積層体を厚さ方向に切断した断面を走査型電子顕微鏡で観察して、各層の厚さの比をそれぞれ測定する場合であって、粘着剤層（X 1）と熱膨張性基材（Y）との間に混層が生じている場合であれば、当該混層の厚さ方向の中間点を通りかつ粘着剤層（X 1）の熱膨張性基材（Y）とは反対側の表面と平行な面に界面が存在するものと仮定して、各層の厚さ比を測定してもよい。

[0035] 〔熱膨張性基材（Y）〕

本発明の粘着シートが有する熱膨張性基材（Y）は、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物（y）からなる塗膜（y'）をエネルギー線照射して形成された層であり、非粘着性の基材である。

本発明において、非粘着性の基材か否かの判断は、対象となる基材の表面に対して、JIS Z0237：1991に準拠して測定したプローブタック値が50mN／5mmφ未満であれば、当該基材を「非粘着性の基材」と判断する。

ここで、熱膨張性基材（Y）の表面におけるプローブタック値は、通常は50mN／5mmφ未満であるが、好ましくは30mN／5mmφ未満、よ

り好ましくは10mN/5mmφ未満、更に好ましくは5mN/5mmφ未満である。

なお、熱膨張性基材（Y）の表面におけるプローブタック値の具体的な測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0036] 本発明の粘着シートが有する熱膨張性基材（Y）は、非粘着性の基材であって、下記要件（1）を満たすものが好ましい。

・要件（1）：前記熱膨張性粒子の膨張開始温度（t）における、熱膨張性基材（Y）の貯蔵弾性率 E' （t）が、 1.0×10^7 Pa以下である。

なお、本明細書において、所定の温度における熱膨張性基材（Y）の貯蔵弾性率 E' は、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

上記要件（1）は、粘着シートの剥離時における、熱膨張性基材（Y）の貯蔵弾性率 E' を規定したものである。

本発明の粘着シートを被着体から剥離する際には、熱膨張性粒子の膨張開始温度（t）以上の温度まで加熱することで、熱膨張性基材（Y）中の熱膨張性粒子が膨張し、熱膨張性基材（Y）の表面に凹凸が形成されると共に、その凹凸上に積層している粘着剤層（X1）も押し上げられ、粘着表面にも凹凸を形成させる。

そして、粘着剤層（X1）の粘着表面に凹凸を形成させることで、被着体と粘着表面との接触面積が減少すると共に、被着体と粘着表面との間に空間が生じることで、被着体から粘着シートをわずかな力で容易に剥離することができる。

[0037] ところで、粘着シートの剥離性を向上させるには、膨張開始温度（t）以上の温度まで加熱した際に、粘着剤層（X1）の粘着表面に凹凸が形成され易くする必要がある。そのためには、熱膨張性基材（Y）に含まれる熱膨張性粒子が膨張し易く調整されている必要がある。

[0038] 上記要件（1）では、熱膨張性粒子の膨張開始温度（t）における、熱膨張性基材の貯蔵弾性率 E' （t）を規定しているが、当該規定は、熱膨張性粒子が膨張する直前の熱膨張性基材の剛性を示す指標ともいえる。

つまり、本発明者らの検討によれば、熱膨張性粒子の膨張開始温度（ t ）における、熱膨張性基材（ Y ）の貯蔵弾性率 E' （ t ）が $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下とすることで、膨張開始温度（ t ）以上の温度まで加熱して熱膨張性粒子の膨張しようとした場合、膨張が抑制されることなく、熱膨張性基材（ Y ）の表面上に積層している粘着剤層（ $X1$ ）の粘着表面の凹凸を十分に形成できる。

[0039] 本発明の一態様で用いる熱膨張性基材（ Y ）の要件（1）で規定する貯蔵弾性率 E' （ t ）は、上記観点から、好ましくは $9.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下、より好ましくは $8.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下、更に好ましくは $6.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下、より更に好ましくは $4.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下である。

また、膨張した熱膨張性粒子の流動を抑制し、粘着剤層（ $X1$ ）の粘着表面に形成される凹凸の形状維持性を向上させ、剥離性をより向上させる観点から、当該熱膨張性基材（ Y ）の要件（1）で規定する貯蔵弾性率 E' （ t ）は、好ましくは $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上、より好ましくは $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上、更に好ましくは $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上である。

[0040] また、本発明の一態様の粘着シートが有する熱膨張性基材（ Y ）は、さらに下記要件（2）を満たすものであることが好ましい。

・要件（2）：23℃における、熱膨張性基材（ Y ）の貯蔵弾性率 E' （23）が、 $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上である。

[0041] 上記要件（2）を満たす熱膨張性基材（ Y ）を用いることで、半導体チップ等の対象物を貼付する際の位置ズレを防止することができる。また、対象物を貼付する際に、粘着剤層への過度な沈み込みを防止することもできる。

[0042] 上記観点から、上記要件（2）で規定する熱膨張性基材（ Y ）の貯蔵弾性率 E' （23）は、好ましくは $5.0 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^{12} \text{ Pa}$ 、より好ましくは $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{12} \text{ Pa}$ 、更に好ましくは $5.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{11} \text{ Pa}$ 、より更に好ましくは $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{10} \text{ Pa}$ である。

[0043] 熱膨張性基材（ Y ）の形成材料である組成物（ y ）は、樹脂及び熱膨張性

粒子を含む。なお、本発明の一態様において、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、一般的な粘着シートが有する基材に含まれる基材用添加剤を含有してもよい。

[0044] (熱膨張性粒子)

本発明で用いる熱膨張性粒子としては、公知の熱膨張性粒子を使用することができ、粘着シートの用途に応じて適宜選択される。

熱膨張性粒子は、熱可塑性樹脂から構成された外殻と、当該外殻に内包され、且つ所定の温度まで加熱されると気化する内包成分とから構成される、マイクロカプセル化発泡剤であることが好ましい。

マイクロカプセル化発泡剤の外殻を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスルホン等が挙げられる。

[0045] 外殻に内包された内包成分としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、イソヘプタン、イソオクタン、イソノナン、イソデカン、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、シクロオクタン、ネオペンタン、ドデカン、イソドデカン、シクロトリデカン、ヘキシルシクロヘキサン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ナノデカン、イソトリデカン、4-メチルドデカン、イソテトラデカン、イソペンタデカン、イソヘキサデカン、2, 2, 4, 4, 6, 8, 8-ヘプタメチルノナン、イソヘプタデカン、イソオクタデカン、イソナノデカン、2, 6, 10, 14-テトラメチルペンタデカン、シクロトリデカン、ヘプチルシクロヘキサン、n-オクチルシクロヘキサン、シクロペンタデカン、ノニルシクロヘキサン、デシルシクロヘキサン、ペンタデシルシクロヘキサン、ヘキサデシルシクロヘキサン、ヘプタデシルシクロヘキサン、オクタデシルシクロヘキサン等が挙げられる。

これらの内包成分は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0046] 本発明の一態様で用いる、熱膨張性粒子の23℃における膨張前の平均粒子径は、好ましくは3～100 μm 、より好ましくは4～70 μm 、更に好ましくは6～60 μm 、より更に好ましくは10～50 μm である。

なお、熱膨張性粒子の膨張前の平均粒子径とは、体積中位粒子径 (D_{50}) であり、レーザ回折式粒度分布測定装置（例えば、Malvern社製、製品名「マスターサイザー3000」）を用いて測定した、膨張前の熱膨張性粒子の粒子分布において、膨張前の熱膨張性粒子の粒子径の小さい方から計算した累積体積頻度が50%に相当する粒子径を意味する。

[0047] 本発明の一態様で用いる、熱膨張性粒子の23℃における膨張前の90%粒子径 (D_{90}) としては、好ましくは10～150 μm 、より好ましくは20～100 μm 、更に好ましくは25～90 μm 、より更に好ましくは30～80 μm である。

なお、熱膨張性粒子の膨張前の90%粒子径 (D_{90}) とは、レーザ回折式粒度分布測定装置（例えば、Malvern社製、製品名「マスターサイザー3000」）を用いて測定した、膨張前の熱膨張性粒子の粒子分布において、膨張前の熱膨張性粒子の粒子径の小さい方から計算した累積体積頻度が90%に相当する粒径を意味する。

[0048] 本発明で用いる熱膨張性粒子は、膨張開始温度 (t) が120～250℃に調製された粒子であることが好ましい。熱膨張性粒子の膨張開始温度 (t) は、内包成分の種類を適宜選択することで調整可能である。

なお、本明細書において、熱膨張性粒子の膨張開始温度 (t) は、以下の方法に基づき測定された値を意味する。

[熱膨張性粒子の膨張開始温度 (t) の測定法]

直径6.0mm（内径5.65mm）、深さ4.8mmのアルミカップに、測定対象となる熱膨張性粒子0.5mgを加え、その上からアルミ蓋（直径5.6mm、厚さ0.1mm）をのせた試料を作製する。

動的粘弾性測定装置を用いて、その試料にアルミ蓋上部から、加圧子によ

り0.01Nの力を加えた状態で、試料の高さを測定する。そして、加圧子により0.01Nの力を加えた状態で、20℃から300℃まで10℃/minの昇温速度で加熱し、加圧子の垂直方向における変位量を測定し、正方向への変位開始温度を膨張開始温度（ t ）とする。

[0049] 本発明の一態様で用いる熱膨張性粒子の膨張開始温度（ t ）以上の加熱による体積最大膨張率は、好ましくは1.5～100倍、より好ましくは2～80倍、更に好ましくは2.5～60倍、より更に好ましくは3～40倍である。

[0050] 熱膨張性粒子の含有量は、組成物（ y ）の有効成分の全量（100質量％）に対して、好ましくは1～40質量％、より好ましくは5～35質量％、更に好ましくは10～30質量％、より更に好ましくは15～25質量％である。

[0051] （樹脂）

組成物（ y ）に含まれる樹脂としては、非粘着性の熱膨張性基材（ Y ）を形成可能な重合体であればよい。

なお、組成物（ y ）に含まれる樹脂としては、非粘着性樹脂であってもよく、粘着性樹脂であってもよい。

つまり、組成物（ y ）に含まれる樹脂が粘着性樹脂であっても、組成物（ y ）から熱膨張性基材（ Y ）を形成する過程において、当該粘着性樹脂が重合性化合物と重合反応し、得られる樹脂が非粘着性樹脂となり、当該樹脂を含む熱膨張性基材（ Y ）が非粘着性となればよい。

[0052] （無溶剤型樹脂組成物（ $y1$ ））

本発明の一態様で用いる組成物（ y ）として、質量平均分子量（ M_w ）が50000以下のエチレン性不飽和基を有するオリゴマーと、エネルギー線重合性モノマーと、上述の熱膨張性粒子を配合してなり、溶剤を配合しない、無溶剤型樹脂組成物（ $y1$ ）が挙げられる。

無溶剤型樹脂組成物（ $y1$ ）では、溶剤を配合しないが、エネルギー線重合性モノマーが、前記オリゴマーの可塑性の向上に寄与するものである。

[0053] なお、無溶剤型樹脂組成物（y 1）に配合される熱膨張性粒子の種類や形状、配合量（含有量）については、上述のとおりである。

無溶剤型樹脂組成物（y 1）に含まれる前記オリゴマーの質量平均分子量（Mw）は、50000以下であるが、好ましくは1000～50000、より好ましくは2000～40000、更に好ましくは3000～35000、より更に好ましくは4000～30000である。

また、前記オリゴマーとしては、質量平均分子量が50000以下のエチレン性不飽和基を有するものであればよいが、後述のウレタンプレポリマー（UP）が好ましい。

なお、当該オリゴマーとしては、エチレン性不飽和基を有する変性オレフィン系樹脂も使用し得る。

[0054] ウレタンプレポリマー（UP）としては、ポリオールと多価イソシアネートとの反応物が挙げられる。

[0055] ウレタンプレポリマー（UP）の原料となるポリオールとしては、例えば、アルキレン型ポリオール、エーテル型ポリオール、エステル型ポリオール、エステルアミド型ポリオール、エステル・エーテル型ポリオール、カーボネート型ポリオール等が挙げられる。

これらのポリオールは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の一態様で用いるポリオールとしては、ジオールが好ましく、エステル型ジオール、アルキレン型ジオール及びカーボネート型ジオールがより好ましく、エステル型ジオール、カーボネート型ジオールが更に好ましい。

[0056] エステル型ジオールとしては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール等のアルカンジオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルキレングリコール；等のジオール類から選択される1種又は2種以上と、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4

、4-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸及びこれらの無水物から選択される1種又は2種以上と、の縮重合体が挙げられる。

具体的には、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンイソフタレートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレンプロピレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペートジオール、ポリジエチレンアジペートジオール、ポリ（ポリテトラメチレンエーテル）アジペートジオール、ポリ（3-メチルペンチレンアジペート）ジオール、ポリエチレンアゼレートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンアゼレートジオール、ポリブチレンセバケートジオール及びポリネオペンチルテレフタレートジオール等が挙げられる。

[0057] アルキレン型ジオールとしては、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等のアルカンジオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルキレングリコール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリテトラメチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール；等が挙げられる。

[0058] カーボネート型ジオールとしては、例えば、1,4-テトラメチレンカーボネートジオール、1,5-ペンタメチレンカーボネートジオール、1,6-ヘキサメチレンカーボネートジオール、1,2-プロピレンカーボネート

ジオール、1, 3-プロピレンカーボネートジオール、2, 2-ジメチルプロピレンカーボネートジオール、1, 7-ヘプタメチレンカーボネートジオール、1, 8-オクタメチレンカーボネートジオール、1, 4-シクロヘキササンカーボネートジオール等が挙げられる。

[0059] ウレタンプレポリマー（UP）の原料となる多価イソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。

これらの多価イソシアネートは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、これらの多価イソシアネートは、トリメチロールプロパンアダクト型変性体、水と反応させたビュレット型変性体、イソシアヌレート環を含有させたイソシアヌレート型変性体であってもよい。

[0060] これらの中でも、本発明の一態様で用いる多価イソシアネートとしては、ジイソシアネートが好ましく、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、2, 4-トリレンジイソシアネート（2, 4-TDI）、2, 6-トリレンジイソシアネート（2, 6-TDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、及び脂環式ジイソシアネートから選ばれる1種以上がより好ましい。

[0061] 脂環式ジイソシアネートとしては、例えば、3-イソシアネートメチルー3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、IPDI）、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルー2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルー2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられるが、イソホロンジイソシアネート（IPDI）が好ましい。

[0062] 本発明の一態様において、ウレタンプレポリマー（UP）としては、ジオールとジイソシアネートとの反応物であり、両末端にエチレン性不飽和基を有する直鎖ウレタンプレポリマーが好ましい。

直鎖ウレタンプレポリマーの両末端にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、ジオールとジイソシアネート化合物とを反応してなる直鎖ウレタンプレポリマーの末端のNCO基と、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとを反応させる方法が挙げられる。

[0063] ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0064] （エチレン性不飽和基を有する変性オレフィン系樹脂）

エチレン性不飽和基を有する変性オレフィン系樹脂は、オレフィンモノマーに由来の構成単位を少なくとも有する重合体にエチレン性不飽和基を導入したものである。

上記オレフィンモノマーとしては、炭素数2～8の α -オレフィンが好ましく、具体的には、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、1-ヘキセン等が挙げられる。

これらの中でも、エチレン及びプロピレンが好ましい。

[0065] エチレン性不飽和基を有する変性オレフィン系樹脂としては、オレフィン系樹脂に対してアクリル変性を施してなるアクリル変性オレフィン系樹脂が挙げられる。

オレフィン系樹脂に対してアクリル変性を施してなるアクリル変性オレフィン系樹脂としては、主鎖である無変性のオレフィン系樹脂に、側鎖として、アルキル（メタ）アクリレートをグラフト重合させてなる変性重合体が挙げられる。

具体的な無変性のオレフィン系樹脂としては、例えば、超低密度ポリエチレン（VLDP E、密度：880 kg/m³以上910 kg/m³未満）、低密度ポリエチレン（LDPE、密度：910 kg/m³以上915 kg/m³未満）、中密度ポリエチレン（MDPE、密度：915 kg/m³以上942

kg/m³未満)、高密度ポリエチレン(HDPE、密度: 942 kg/m³以上)、直鎖状低密度ポリエチレン等のポリエチレン樹脂; ポリプロピレン樹脂(PP); ポリブテン樹脂(PB); エチレン-プロピレン共重合体; オレフィン系エラストマー(TPO); ポリ(4-メチル-1-ペンテン)(PMP); エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA); エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH); エチレン-プロピレン-(5-エチリデン-2-ノルボルネン)等のオレフィン系三元共重合体; 等が挙げられる。

上記のアルキル(メタ)アクリレートが有するアルキル基の炭素数としては、好ましくは1~20、より好ましくは1~16、更に好ましくは1~12である。

上記のアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0066] 無溶剤型樹脂組成物(y1)中における、前記オリゴマー及びエネルギー線重合性モノマーの合計含有量は、無溶剤型樹脂組成物(y1)の全量(100質量%)に対して、好ましくは50~99質量%、より好ましくは60~95質量%、更に好ましくは65~90質量%、より更に好ましくは70~85質量%である。

[0067] エネルギー線重合性モノマーとしては、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシ(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アダマンタン(メタ)アクリレート、トリシクロデカンアクリレート等の脂環式重合性化合物; フェニルヒドロキシプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェノールエチレンオキシド変性アクリレート等の芳香族重合性化合物; テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルホリンアクリレート、N-ビニルピロリドン

、N-ビニルカプロラクタム等の複素環式重合性化合物等が挙げられる。

これらのエネルギー線重合性モノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] 無溶剤型樹脂組成物（y 1）中における、前記オリゴマーと、前記エネルギー線重合性モノマーとの含有量比〔オリゴマー／エネルギー線重合性モノマー）は、質量比で、好ましくは20／80～90／10、より好ましくは30／70～85／15、更に好ましくは35／65～80／20である。

[0069] 本発明の一態様において、無溶剤型樹脂組成物（y 1）は、さらに光重合開始剤を含有することが好ましい。

光重合開始剤を含有することで、比較的低エネルギーのエネルギー線の照射によっても、十分に硬化反応を進行させることができる。

[0070] 光重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンジルフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロルニトリル、ジベンジル、ジアセチル、8-クロールアンスラキノン等が挙げられる。

これらの光重合開始剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0071] 光重合開始剤の配合量は、前記オリゴマー及びエネルギー線重合性モノマーの全量（100質量部）に対して、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.01～4質量部、更に好ましくは0.02～3質量部である。

[0072] （基材用添加剤）

本発明の一態様で用いる組成物（y）は、本発明の効果を損なわない範囲で、一般的な粘着シートが有する基材に含まれる基材用添加剤を含有してもよい。

そのような基材用添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、着色剤等が挙

げられる。

なお、これらの基材用添加剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの基材用添加剤を含有する場合、それぞれの基材用添加剤の含有量は、組成物（y）中に含まれる樹脂の全量100質量部に対して、好ましくは0.0001～20質量部、より好ましくは0.001～10質量部である。

本発明の一態様において、組成物（y）は、前述の各種有効成分と共に、水や有機溶媒等の希釈溶媒を微量であれば含有してもよいが、含有しない方が好ましい。

[0073] 〔粘着剤層（X1）〕

本発明の粘着シートが有する粘着剤層（X1）は、組成物（x1）からなる塗膜（x1'）をエネルギー線照射して形成された層であり、粘着性を有する。

本発明の一態様において、熱膨張性粒子の膨張前の23℃での粘着剤層（X1）の粘着表面における粘着力としては、好ましくは0.1～10.0N/25mm、より好ましくは0.2～8.0N/25mm、更に好ましくは0.4～6.0N/25mm、より更に好ましくは0.5～4.0N/25mmである。

当該粘着力が0.1N/25mm以上であれば、半導体チップ等を被着体を、封止工程等の次工程で位置ズレを防止し得る程度に、十分に固定することができる。

一方、当該粘着力が10.0N/25mm以下であれば、剥離時に、膨張開始温度（t）まで加熱することで、わずかな力で容易に剥離することができる。

なお、上記の粘着力は、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

[0074] （組成物（x1））

組成物（×１）は、エネルギー線照射によって粘着剤層（×１）を形成可能な組成物であればよい。即ち、組成物（×１）にエネルギー線照射することによって得られる樹脂が粘着性樹脂であればよい。

つまり、組成物（×１）に含まれる成分自体は、非粘着性であってもよく、粘着性であってもよい。組成物（×１）に含まれる成分が非粘着性であっても、組成物（×１）から粘着剤層（×１）を形成する過程において得られる樹脂が粘着性樹脂であればよい。

[0075] 組成物（×１）から得られる粘着性樹脂としては、当該樹脂単独で粘着性を有するものが好ましい。

具体的な粘着性樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリイソブチレン系樹脂等のゴム系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂等が挙げられる。

これらの粘着性樹脂は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

また、これらの粘着性樹脂が、２種以上の構成単位を有する共重合体である場合、当該共重合体の形態は、特に限定されず、ブロック共重合体、ランダム共重合体、及びグラフト共重合体のいずれであってもよい。

[0076] 本発明の一態様において、優れた粘着力を発現させる観点、及び、加熱処理による熱膨張性基材（Ｙ）中の熱膨張性粒子の膨張により、粘着剤層（×１）の表面に凹凸を形成し易くする観点から、粘着性樹脂が、アクリルウレタン系樹脂を含むことが好ましい。

粘着性樹脂中のアクリルウレタン系樹脂の含有割合としては、粘着剤層（×１）に含まれる粘着性樹脂の全量（１００質量％）に対して、好ましくは３０～１００質量％、より好ましくは５０～１００質量％、更に好ましくは７０～１００質量％、より更に好ましくは８５～１００質量％である。以下、アクリルウレタン系樹脂を得るための組成物（×１）について説明する。

[0077] アクリルウレタン系樹脂は以下の（１）重合成分を含む組成物（×１）を

エネルギー線照射することにより作製することができる。組成物（× 1）は、必要に応じて、（2）重合開始剤及び（3）各種添加剤を含んでもよい。

（1）重合成分

組成物（× 1）は、重合性ビニルモノマー、重合性ビニルプレポリマー、多官能（メタ）アクリレートモノマーおよび多官能（メタ）アクリレートオリゴマーからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合成分を含有する。

[0078] 組成物（× 1）は、上述した4種の重合成分のうち、少なくとも重合性ビニルモノマーおよび多官能（メタ）アクリレートオリゴマーを含有することが好ましい。重合成分がこれらの化合物を含有することで、得られる粘着剤の凝集力が向上し、被着体への糊残りを抑制することができる。

[0079] （1-1）重合性ビニルモノマー

重合性ビニルモノマーとしては、ビニル基含有基を有するものであれば、特に制限されるものではなく、従来公知のものを適宜使用することができる。なお、本実施形態における重合性ビニルモノマーとは、1つのビニル基含有基を有する重合性ビニルモノマーを意味し、後述する多官能（メタ）アクリレートモノマーとは重複しない。

[0080] 重合性ビニルモノマーの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレン変性（メタ）アクリレート等の分子内にビニル基含有基以外の官能基を有さない（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの中でも、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニル

アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートを使用することが好ましく、2-エチルヘキシルアクリレートまたはイソボルニルアクリレートを使用することが特に好ましい。

[0081] また、重合性ビニルモノマーは、分子内に、ビニル基含有基以外の官能基をさらに有するものであってもよい。当該官能基の例としては、上述した活性水素基、すなわち、ヒドロキシ基、カルボキシ基、チオール基、および1又は2級のアミノ基の他に、アミド基等が挙げられる。アミノ基としては特に、三級アミノ基が挙げられる。このような官能基を有する重合性ビニルモノマーの具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のヒドロキシ基含有アクリルアミド類；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-（メタ）アクリロイルモルフォリン、（メタ）アクリル酸N-N-ジエチルアミノエチル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、2-ヒドロキシエチルアクリレートを使用することが好ましい。

[0082] また、その他の重合性ビニルモノマーとして、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類；塩化ビニル、ビニリデンクロリド等のハロゲン化オレフィン類；スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体、；アクリルアミド、メタクリルアミド、N

ーメチルアクリルアミド、Nーメチルメタクリルアミド、NーNージメチル（メタ）アクリルアミド、NーNージエチル（メタ）アクリルアミド、Nー（メタ）アクリロイルモルフォリン、Nービニルピロリドン等のアミド系単量体；（メタ）アクリル酸NーNージエチルアミノエチル、Nー（メタ）アクリロイルモルフォリン等の3級アミノ基含有単量体等が挙げられる。

[0083] （1ー2）重合性ビニルプレポリマー

重合性ビニルプレポリマーとしては、特に限定されるものではなく、従来公知のものを適宜使用することができるが、上述した重合性ビニルモノマーを重合してなる重合性ビニルプレポリマーを使用することが好ましい。

[0084] なお、上述した重合性ビニルモノマーを重合することで重合性ビニルプレポリマーを得る場合、当該モノマー1種を単独で重合してもよいし、複数種を共重合してもよい。

[0085] また、重合性ビニルプレポリマーは、フリーラジカル重合によって得られるものであってもよく、リビング重合によって得られるものであってもよく、特に、RAFT（Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization）末端を残した重合体であってもよい。

[0086] 重合性ビニルプレポリマーの質量平均分子量は、6,000以上であることが好ましく、特に7,500以上であることが好ましく、さらには10,000以上であることが好ましい。また、当該質量平均分子量は、1,500,000以下であることが好ましく、特に1,000,000以下であることが好ましく、さらには100,000以下であることが好ましい。当該質量平均分子量が上記範囲内であることで、組成物（×1）の粘度を所望の範囲にすることが容易となる。

[0087] （1ー3）多官能（メタ）アクリレートモノマー

多官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、特に限定されるものではなく、従来公知のものを適宜使用することができる。

[0088] 特に、多官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、一分子中に（メタ）アクリロイル基を2つ以上有するモノマーを好ましく挙げるができる

。このようなモノマーの例としては、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、ジ(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、アリル化シクロヘキシルジ(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、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(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、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジグリセリンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(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、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0089] (1-4) 多官能(メタ)アクリレートオリゴマー

多官能(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、特に限定されるものではなく、従来公知のものを適宜使用することができるが、一分子中に2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートオリゴマーを用いることが好ましい。このようなオリゴマーの例としては、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ポリエーテルアクリレート系、ポリブタジエンアクリレート系、シリコーン

アクリレート系等のオリゴマーが挙げられる。

[0090] ウレタンアクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリアルキレンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ヒドロキシ基末端を有する水添イソプレン、ヒドロキシ基末端を有する水添ブタジエンといった化合物と、ポリイソシアネートとの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸誘導体でエステル化することにより得ることができる。

[0091] ここで、ウレタンアクリレート系オリゴマーの製造に使用されるポリアルキレンポリオールの例としては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリヘキシレングリコール等が挙げられ、特にポリプロピレングリコールを使用することが好ましい。なお、得られるウレタンアクリレート系オリゴマーの官能基数を3以上とする場合は、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ソルビトール、スクロース等を適宜組み合わせればよい。

[0092] また、ポリイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等が挙げられ、これらの中でも脂肪族ジイソシアネートを使用することが好ましく、特にヘキサメチレンジイソシアネートを使用することが好ましい。なお、ポリイソシアネートは2官能に限らず、3官能以上のものも用いることができる。

[0093] また、(メタ)アクリル酸誘導体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、1, 1-ビス(アクリロキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられ、特に2-イソシアネートエチルアクリレートを

使用することが好ましい。

- [0094] ウレタンアクリレート系オリゴマーの別の製造方法として、ポリアルキレンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ヒドロキシ基末端を有する水添イソプレン、ヒドロキシ基末端を有する水添ブタジエンといった化合物が有するヒドロキシ基と、イソシアネートアルキル（メタ）アクリレートが有する $-N=C=O$ 部分との間の反応により、ウレタンアクリレート系オリゴマーを得ることもできる。この場合、当該イソシアネートアルキル（メタ）アクリレートとしては、上述の 2-イソシアネートエチルアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、1, 1-ビス（アクリロキシメチル）エチルイソシアネート等を使用することができる。
- [0095] ポリエステルアクリレート系オリゴマーは、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端にヒドロキシ基を有するポリエステルオリゴマーのヒドロキシ基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端のヒドロキシ基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。
- [0096] エポキシアクリレート系オリゴマーは、例えば、比較的分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、（メタ）アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。また、エポキシアクリレート系オリゴマーを部分的に二塩基性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型のエポキシアクリレート系オリゴマーを用いることもできる。
- [0097] ポリエーテルアクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリエーテルポリオールのヒドロキシ基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。
- [0098] 多官能（メタ）アクリレートオリゴマーの質量平均分子量は、10,000以上であることが好ましく、特に20,000以上であることが好ましい。

。また、当該質量平均分子量は、350,000以下であることが好ましく、特に200,000以下であることが好ましい。

(2) 重合開始剤

本実施形態に係る組成物(×1)は、重合開始剤をさらに含有することが好ましい。重合開始剤を含有することにより、組成物(×1)を効率的に硬化させることが可能となる。

[0099] 重合開始剤としては、特に限定されず、従来公知のものを使用することができるが、組成物(×1)の硬化の態様に応じて選択することが好ましい。すなわち、組成物(×1)を、活性エネルギー線としての紫外線の照射により硬化させる場合には、重合開始剤として光重合開始剤を使用することが好ましい。また、組成物(×1)を、加熱により硬化させる場合には、熱重合開始剤を使用することが好ましい。光重合開始剤および熱重合開始剤を併用してもよい。

[0100] 光重合開始剤の例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-nブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール

、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エステル、オリゴ〔2-ヒドロキシ-2-メチル-1〔4-(1-メチルビニル)フェニル〕プロパノン〕、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0101] 熱重合開始剤の例としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリウム等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0102] 組成物（×1）中の重合開始剤の含有量は、重合成分100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、特に0.3質量部以上であることが好ましく、さらには0.5質量部以上であることが好ましい。また、当該含有量は、重合成分100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、特に5質量部以下であることが好ましく、さらには3質量部以下であることが好ましい。当該含有量が0.1質量部以上であることで、組成物（×1）の硬化を効率的に進行させることができる。一方、当該含有量が10質量部以下であることで、硬化において未反応のまま残留する重合開始剤を無くす、または減らすことが可能となり、得られる粘着剤を所望の物性に設定し易くなる。

[0103] （3）各種添加剤

組成物（×1）には、所望により、各種添加剤、例えばシランカップリング剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、粘着付与剤、酸化防止剤、光安定剤、軟化剤、充填剤、屈折率調整剤などを添加することができる。

これらの添加剤を含有する場合、各添加剤の含有量は、それぞれ独立に、重合成分100質量部に対して、好ましくは0.0001～20質量部、より好ましくは0.001～10質量部である。

本発明の一態様において、組成物（×1）は、前述の各種有効成分と共に、水や有機溶媒等の希釈溶媒を微量であれば含有してもよいが、含有しない

方が好ましい。

[0104] なお、本発明の粘着シートは、熱膨張性基材（Y）が熱膨張性粒子を含むことで、加熱剥離性を奏するため、粘着剤層（X 1）形成材料である組成物（x 1）が熱膨張性粒子を含む必要はない。ただし、加熱剥離性を補助する目的で、本発明の効果を損なわない範囲で、組成物（x 1）が熱膨張性粒子を少量含んでもよく、熱膨張性粒子の含有量は、組成物（x 1）の有効成分の全量（100質量%）に対して、好ましくは0～50質量%、より好ましくは0～20質量%、更に好ましくは0～10質量%である。

[0105] [粘着剤層（X 2）]

本発明の一態様の粘着シートが有する粘着剤層（X 2）は、組成物（x 2）から形成された層であり、粘着性を有する。

粘着剤層（X 2）の好適な物性については、粘着剤層（X 1）のそれと同様である。

また、粘着剤層（X 2）の形成材料である組成物（x 2）についても、粘着剤層（X 1）の形成材料である組成物（x 1）と同様のものを用いることができる。

[0106] [剥離材]

本発明の一態様の粘着シートが有する剥離材13、131、132としては、両面剥離処理をされた剥離シートや、片面剥離処理された剥離シート等が用いられ、剥離材用の基材上に剥離剤を塗布したもの等が挙げられる。

本発明の一態様の粘着シートにおいて、積層体を挟持する2枚の剥離材131及び剥離材132は、剥離力の差が異なるように調整されたものであることが好ましい。

[0107] 剥離材用基材としては、例えば、上質紙、グラシン紙、クラフト紙等の紙類；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂等のポリエステル樹脂フィルム、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等のオレフィン樹脂フィルム等のプラスチックフィルム；等が挙げられる。

[0108] 剥離剤としては、例えば、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、イソプレン系樹脂、ブタジエン系樹脂等のゴム系エラストマー、長鎖アルキル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

[0109] 剥離材の厚さは、特に制限ないが、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 170 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $35 \sim 80 \mu\text{m}$ である。

[0110] 《粘着シートの製造方法》

本発明の粘着シートの製造方法は、下記工程（1 A）及び（2 A）を含む方法であることが好ましい。

本発明の粘着シートの製造方法は、従来の製造方法と比べて、粘着シートを製造する際の工程数を低減し得るため、生産性を向上させることができる。

・工程（1 A）：組成物（x 1）からなる塗膜（x 1'）と、組成物（y）からなる塗膜（y'）とをこの順で直接積層して形成する工程。

・工程（2 A）：塗膜（x 1'）及び塗膜（y'）を同時にエネルギー線照射して、粘着剤層（X 1）及び熱膨張性基材（Y）がこの順で直接積層されている積層体を形成する工程。

以下、工程（1 A）及び（2 A）について説明する。

[0111] 工程（1 A）において、塗膜（x 1'）及び塗膜（y'）の形成方法としては、例えば、塗膜（x 1'）を形成した後、塗膜（x 1'）上に塗膜（y'）を形成するといった逐次形成する方法でもよいが、生産性及び界面密着性の観点から、組成物（x 1）及び組成物（y）を同時に塗布し、塗膜（x 1'）及び塗膜（y'）を同時に形成する方法が好ましい。

なお、取扱性の観点から、塗膜（x 1'）又は塗膜（y'）は、剥離材の剥離処理面上に形成することが好ましい。

[0112] 塗膜（x 1'）及び塗膜（y'）を逐次形成する際に、組成物（x 1）及び組成物（y）の塗布に用いるコーターとしては、例えば、スピンコーター、スプレーコーター、バーコーター、ナイフコーター、ロールコーター、ナイフロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンコー

ター、ダイコーター等が挙げられる。

[0113] 組成物 (x 1) 及び組成物 (y) を同時に塗布する際に用いるコーターとしては、多層コーターが挙げられ、具体的には、多層カーテンコーター、多層ダイコーター等が挙げられる。これらの中でも、操作性の観点から、多層ダイコーターが好ましい。

[0114] 工程 (2 A) において、塗膜 (x 1') 及び塗膜 (y') を同時にエネルギー線照射して前記積層体を形成する。

このエネルギー線照射過程において、塗膜 (x 1') と塗膜 (y') との界面で、混層が生じ、塗膜 (x 1') 中の粘着性樹脂と塗膜 (y') 中の樹脂とが絡み合う状態でエネルギー線照射して硬化することで、粘着剤層 (X 1) と熱膨張性基材 (Y) との界面密着性が向上するものと考えられる。

[0115] 工程 (2 A) における塗膜のエネルギー線照射としては、紫外線照射や電子線照射が挙げられるが、不必要な反応を生じさせない観点から、好ましくは紫外線照射である。

紫外線照射は、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、無電極紫外線ランプ、UV-LED、キセノンランプ等によって行うことができ、紫外線の照射量は、照度が 50 mW/cm^2 以上、 1000 mW/cm^2 以下であることが好ましい。光量は、 50 mJ/cm^2 以上であることが好ましく、 80 mJ/cm^2 以上であることがより好ましく、 200 mJ/cm^2 以上であることが特に好ましい。また、光量は、 10000 mJ/cm^2 以下であることが好ましく、 5000 mJ/cm^2 以下であることがより好ましく、 2000 mJ/cm^2 以下であることが特に好ましい。一方、電子線照射は、電子線加速器等によって行うことができ、電子線の照射量は、 10 krad 以上、 1000 krad 以下が好ましい。

[0116] 本発明の一態様の粘着シートである粘着剤層 (X 2) を更に含む積層体を有する粘着シートを製造する場合には、本発明の製造方法は、熱膨張性基材 (Y) の粘着剤層 (X 1) とは反対側の表面上に粘着剤層 (X 2) を形成する工程を更に含む方法であれば、特に限定されない。例えば、以下の実施形

態（Ａ）の製造方法及び実施形態（Ｂ）の製造方法が挙げられ、生産性及び熱膨張性基材（Ｙ）と粘着剤層（Ｘ２）との界面密着性の観点から実施形態（Ｂ）の製造方法の方が好ましい。

[0117] 実施形態（Ａ）の製造方法は、前述の工程（１Ａ）及び（２Ａ）に加えて、下記の工程（３Ａ－１）又は（３Ａ－２）を含む。

- ・工程（３Ａ－１）：組成物（ x ２）からなる塗膜（ x ２'）を、工程（２Ａ）で得られた熱膨張性基材（Ｙ）の前記表面上に形成し、その塗膜（ x ２'）をエネルギー線照射する工程。

- ・工程（３Ａ－２）：剥離材の剥離処理面上に、組成物（ x ２）を塗布して塗膜（ x ２'）を形成し、その塗膜（ x ２'）をエネルギー線照射して粘着剤層（Ｘ２）を予め形成し、工程（２Ａ）で得られた熱膨張性基材（Ｙ）の前記表面上に、該剥離材上に形成した粘着剤層（Ｘ２）を直接貼付する工程。

[0118] 工程（３Ａ－１）及び（３Ａ－２）における塗膜（ x ２'）の形成方法は、例えば、スピンコーター、スプレーコーター、バーコーター、ナイフコーター、ロールコーター、ナイフロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ダイコーター等が挙げられる。

[0119] 工程（３Ａ－１）及び（３Ａ－２）における塗膜（ x ２'）のエネルギー線照射条件としては、工程（２Ａ）における塗膜のエネルギー線照射と同様である。

[0120] 工程（３Ａ－１）と（３Ａ－２）とでは、生産性及び熱膨張性基材（Ｙ）と粘着剤層（Ｘ２）との界面密着性の観点から工程（３Ａ－１）が好ましい。

[0121] 実施形態（Ｂ）の製造方法は、下記工程（１Ｂ）及び（２Ｂ）を含む。

- ・工程（１Ｂ）：組成物（ x １）からなる塗膜（ x １'）と、組成物（ y ）からなる塗膜（ y '）と、組成物（ x ２）からなる塗膜（ x ２'）とをこの順で直接積層して形成する工程。

- ・工程（２Ｂ）：塗膜（ x １'）、塗膜（ y '）、及び塗膜（ x ２'）を同

時にエネルギー線照射して、粘着剤層（X 1）、熱膨張性基材（Y）、及び粘着剤層（X 2）がこの順で直接積層されている積層体を形成する工程。

以下、工程（1 B）及び（2 B）について説明する。

[0122] 工程（1 B）において、塗膜（x 1'）、塗膜（y'）、及び塗膜（x 2'）の形成方法としては、例えば、塗膜（x 1'）を形成した後、塗膜（x 1'）上に塗膜（y'）を形成し、更に塗膜（y'）上に塗膜（x 2'）を形成するといった逐次形成する方法でもよいが、生産性の観点から、組成物（x 1）、組成物（y）、及び組成物（x 2）を同時に塗布し、塗膜（x 1'）、塗膜（y'）、及び塗膜（x 2'）を同時に形成する方法が好ましい。

なお、取扱性及び生産性の観点から、塗膜（x 1'）又は（x 2'）を剥離材の剥離処理面上に形成することが好ましい。

[0123] 各塗膜を逐次形成する際に用いるコーターとしては、例えば、前述した各コーター等が挙げられる。

また、組成物（x 1）、組成物（y）、及び組成物（x 2）を同時に塗布する際に用いるコーターとしては、少なくとも3層以上同時に塗布可能な多層コーターが挙げられる。具体的には、多層カーテンコーター、多層ダイコーター等が挙げられる。これらの中でも、操作性の観点から、3層以上同時に塗布可能な多層ダイコーターが好ましい。

[0124] 工程（2 B）において、塗膜（x 1'）、塗膜（y'）、及び塗膜（x 2'）を同時にエネルギー線照射して前記積層体を形成する。

このエネルギー線照射過程において、塗膜（x 1'）と塗膜（y'）との界面で、混層が生じ、塗膜（x 1'）中の粘着性樹脂と塗膜（y'）中の樹脂とが絡み合う状態でエネルギー線照射して硬化することで、粘着剤層（X 1）と熱膨張性基材（Y）との界面密着性が向上し、また、塗膜（y'）と塗膜（x 2'）との界面で、混層が生じ、塗膜（y'）中の樹脂と塗膜（x 2'）中の粘着性樹脂とが絡み合う状態でエネルギー線照射して硬化することで、熱膨張性基材（Y）と粘着剤層（X 2）との界面密着性が向上するも

のと考えられる。

[0125] 工程（２Ｂ）における塗膜のエネルギー線照射としては、工程（２Ａ）における塗膜のエネルギー線照射と同様である。

[0126] ≪粘着シートの用途≫

本発明の粘着シートは、建材、内装材、電子部品等の製造工程時における対象物の仮固定手段として有用であり、半導体装置の製造工程時における半導体チップの仮固定手段として好適に用いることができる。特に、封止樹脂によって封止された半導体チップの表面上に、再配線層を設け、再配線層を介して、はんだボールと半導体チップとを電氣的に接続した半導体パッケージ（ＦＯＷＬＰ（Fan out Wafer Level Package）と呼ばれる）の製造時における仮固定手段として好適に用いることができる。

実施例

[0127] 本発明について、以下の実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の製造例及び実施例における物性値は、以下の方法により測定した値である。

[0128] ＜質量平均分子量（ M_w ）＞

ゲル浸透クロマトグラフ装置（東ソー株式会社製、製品名「 $HLC-8020$ 」）を用いて、下記の条件下で測定し、標準ポリスチレン換算にて測定した値を用いた。

（測定条件）

・カラム：「 $TSK\ guard\ column\ HXL-L$ 」「 $TSK\ gel\ G2500HXL$ 」「 $TSK\ gel\ G2000HXL$ 」「 $TSK\ gel\ G1000HXL$ 」（いずれも東ソー株式会社製）を順次連結したもの

・カラム温度： $40^{\circ}C$

・展開溶媒：テトラヒドロフラン

・流速： $1.0\ mL/分$

[0129] ＜積層体の厚さ＞

株式会社テクロック製の定圧厚さ測定器（型番：「PG-02J」、標準規格：JIS K6783、Z1702、Z1709に準拠）を用いて測定した。

具体的には、測定対象の粘着シートの総厚を測定した上で、予め測定した剥離材の厚みを差し引いた値を「積層体の厚さ」とした。

[0130] <各層の厚さ>

走査型電子顕微鏡（日立製作所株式会社製、製品名「S-4700」）を用いて、積層体の厚さ方向における断面を観察し、積層体の厚さに対する、粘着剤層（X1）、熱膨張性基材（Y）及び粘着剤層（X2）のそれぞれの厚さ比を測定した。

そして、各層の厚さ比に基づき、上述の方法により測定した「積層体の厚さ」の実測値から、各層の厚さを算出した。

[0131] <熱膨張性粒子の平均粒子径（ D_{50} ）、90%粒子径（ D_{90} ）>

レーザ回折式粒度分布測定装置（例えば、Malvern社製、製品名「マスターサイザー3000」）を用いて、23℃における膨張前の熱膨張性粒子の粒子分布を測定した。

そして、粒子分布の粒子径の小さい方から計算した累積体積頻度が50%及び90%に相当する粒子径を、それぞれ「熱膨張性粒子の平均粒子径（ D_{50} ）」及び「熱膨張性粒子の90%粒子径（ D_{90} ）」とした。

[0132] <プローブタック値>

測定対象となる熱膨張性基材を後述の重剥離フィルムと軽剥離フィルムに挟持された状態で厚さ20 μ mとなるように積層体サンプル（重剥離フィルム／熱膨張性基材／軽剥離フィルム）を作成した。作成したサンプルを一辺10mmの正方形に切断した後、23℃、50%RH（相対湿度）の環境下で24時間静置し、軽剥離フィルムと重剥離フィルムを除去したものを試験サンプルとした。

そして、23℃、50%RH（相対湿度）の環境下で、タッキング試験機（日本特殊測器株式会社製、製品名「NTS-4800」）を用いて、試験

サンプルの表面におけるプローブタック値を、JIS Z0237:1991に準拠して測定した。

具体的には、直径5mmのステンレス鋼製のプローブを、1秒間、接触荷重 0.98 N/cm^2 で試験サンプルの表面に接触させた後、当該プローブを 10 mm/秒 の速度で、試験サンプルの表面から離すのに必要な力を測定した。そして、その測定した値を、その試験サンプルのプローブタック値とした。

[0133] <熱膨張性基材の貯蔵弾性率 E' >

測定対象となる熱膨張性基材を縦 5 mm ×横 30 mm ×厚さ $200\text{ }\mu\text{ m}$ の大きさとし、剥離材を除去したものを試験サンプルとした。

動的粘弾性測定装置（TAインスツルメント社製、製品名「DMAQ800」）を用いて、試験開始温度 0°C 、試験終了温度 300°C 、昇温速度 3°C/分 、振動数 1 Hz 、振幅 $20\text{ }\mu\text{ m}$ の条件で、所定の温度における、当該試験サンプルの貯蔵弾性率 E' を測定した。

[0134] <界面密着性>

実施例及び比較例で製造した粘着シートを、縦 50 mm ×横 30 mm の大きさに切断した。そして、JIS K5600-5-6に準拠して評価した。

以下の基準により、粘着剤層（X1）と、熱膨張性基材（Y）との界面、及び粘着剤層（X2）と、熱膨張性基材（Y）との界面の2つの界面における密着性を評価した。

・A：2つの界面共にJIS K5600-5-6による分類が「0（最良）」であった。

・B：少なくともいずれか一方の界面がJIS K5600-5-6による分類が「1」～「4」であった。

・F：少なくともいずれか一方の界面がJIS K5600-5-6による分類が「5（最劣）」であった。

[0135] <加熱前後での粘着シートの粘着力の測定>

作製した粘着シートの軽剥離フィルムを除去し、表出した粘着剤層（X 2）の粘着表面上に、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東洋紡株式会社製、製品名「コスモシャイン A 4 1 0 0」）を積層し、基材付き粘着シートとした。そして、当該粘着シートの重剥離フィルムも除去し、被着体であるステンレス鋼板（SUS 304 360 番研磨）に貼付し、 23°C 、 $50\%\text{RH}$ （相対湿度）の環境下で、24 時間静置したものを試験サンプルとした。

そして、上記の試験サンプルを用いて、 23°C 、 $50\%\text{RH}$ （相対湿度）の環境下で、JIS Z 0237 : 2000 に基づき、 180° 引き剥がし法により、引っ張り速度 $300\text{ mm}/\text{分}$ にて、 23°C における粘着力を測定した。

また、上記の試験サンプルをホットプレート上にて、熱膨張性粒子の膨張開始温度（ 208°C ）以上となる 240°C で 3 分間加熱し、標準環境（ 23°C 、 $50\%\text{RH}$ （相対湿度））にて 60 分間静置した後、JIS Z 0237 : 2000 に基づき、 180° 引き剥がし法により、引っ張り速度 $300\text{ mm}/\text{分}$ にて、膨張開始温度以上での加熱後の粘着力も測定した。

なお、被着体であるステンレス鋼板に貼付することができないほどに粘着力の測定が困難である場合には、「測定不能」とし、その粘着力は $0\text{ (N}/25\text{ mm)}$ であるとした。

[0136] 以下の製造例での各層の形成で使用した熱膨張性粒子及び剥離材の詳細は以下のとおりである。

[0137] <熱膨張性粒子>

・熱膨張性粒子（i）：株式会社クレハ製、製品名「S 2 6 4 0」、膨張開始温度（ t ）= 208°C 、平均粒子径（ D_{50} ）= $24\text{ }\mu\text{m}$ 、 90% 粒子径（ D_{90} ）= $49\text{ }\mu\text{m}$ 。

<剥離材>

・重剥離フィルム：リンテック株式会社製、製品名「SP-PET 3 8 2 1 5 0」、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの片面に、シリコ

ーン系剥離剤から形成した剥離剤層を設けたもの、厚さ：38 μm 。

・軽剥離フィルム：リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、PETフィルムの片面に、シリコン系剥離剤から形成した剥離剤層を設けたもの、厚さ：38 μm 。

[0138] 製造例1（組成物（ $\times 1$ ）の調製）

（1）ウレタンアクリレート系オリゴマーの合成

質量平均分子量3000のポリプロピレングリコール100質量部（固形分換算値；以下同じ）と、ヘキサメチレンジイソシアネート4質量部と、ジオクチル錫ジラウレート0.02質量部とを混合し、80℃で6時間攪拌することにより反応物を得た。得られた反応物について、赤外分光法によりIRスペクトルを測定したところ、イソシアネート基がほぼ消失していることが確認された。

その後、得られた反応物の全量に対して、2-イソシアネートエチルアクリレート1質量部を混合し、80℃で3時間攪拌することで、ウレタンアクリレート系オリゴマーを得た。得られたウレタンアクリレート系オリゴマーについて、赤外分光法によりIRスペクトルを測定したところ、イソシアネート基がほぼ消失していることが確認された。また、得られたウレタンアクリレート系オリゴマーの分子量を後述する方法で測定したところ、質量平均分子量（ M_w ）25,000であった。

（2）液状混合物の調製

重合性ビニルモノマーとしての2-エチルヘキシルアクリレート40質量部と、重合性ビニルモノマーとしてのイソボルニルアクリレート20質量部と、多官能（メタ）アクリレートオリゴマーとしての、上記の通り調製したウレタンアクリレート系オリゴマー40質量部とを混合し、攪拌することで液状混合物を得た。

（3）エネルギー線硬化型アクリル系共重合体（i）の調製

上記にて調製した液状混合物100質量部（固形分換算値；以下同じ）と、光重合開始剤としての1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（B

A S F 社製、製品名「イルガキュア 1 8 4」) 0. 5 質量部とを混合することにより、エネルギー線硬化型アクリル系粘着剤の無溶剤型の組成物 (x 1) を得た。

なお後述の層 (X 2) を形成する材料としての組成物 (x 2) についても、ここで記載した組成物 (x 1) と同じものを用いた。

[0139] 製造例 2 (組成物 (y) の調製)

エステル型ジオールと、イソホロンジイソシアネート (I P D I) を反応させて得られた末端イソシアネートウレタンプレポリマーに、2-ヒドロキシエチルアクリレートとを反応させて、質量平均分子量 (Mw) 5 0 0 0 の 2 官能のアクリルウレタン系オリゴマーを得た。

そして、上記で合成したアクリルウレタン系オリゴマー 4 0 質量% (固形分比) に、エネルギー線重合性モノマーとして、イソボルニルアクリレート (I B X A) 4 0 質量% (固形分比)、及びフェニルヒドロキシプロピルアクリレート (H P P A) 2 0 質量% (固形分比) を配合し、アクリルウレタン系オリゴマー及びエネルギー線重合性モノマーの全量 (1 0 0 質量部) に対して、さらに光重合開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (B A S F 社製、製品名「イルガキュア 1 8 4」) 2. 0 質量部 (固形分比)、及び、添加剤として、フタロシアニン系顔料 0. 2 質量部 (固形分比) を配合し、エネルギー線硬化性組成物を調製した。

そして、当該エネルギー線硬化性組成物に、上記熱膨張性粒子 (i) を配合し、溶媒を含有しない、無溶剤型の組成物 (y) を調製した。

なお、組成物 (y) の全量 (1 0 0 質量%) に対する、熱膨張性粒子 (i) の含有量は 2 0 質量%であった。

[0140] 実施例 1

(1) 塗膜の形成

剥離材である重剥離フィルムの剥離剤層上に、製造例 1 で調製した組成物 (x 1)、製造例 2 で調製した組成物 (y)、及び、製造例 1 で調製した組成物 (x 2) をこの順で、多層ダイコーター (幅: 2 5 0 mm) を用いて、

同時塗布し、塗膜（ $x1'$ ）、塗膜（ y' ）及び塗膜（ $x2'$ ）をこの順で同時に形成した。

（２）エネルギー線照射処理

形成した塗膜（ $x1'$ ）、塗膜（ y' ）及び塗膜（ $x2'$ ）を、紫外線照射装置を用いて、照度 $160\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、光量 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の条件で紫外線照射し、当該塗膜を硬化して、重剥離フィルムの剥離剤層から順に、層（ $X1$ ）、層（ Y ）及び層（ $X2$ ）を直接積層した積層体を形成した。なお、紫外線照射時の上記の照度及び光量は、照度・光量計（EIT社製、製品名「UV Power Puck II」）を用いて測定した値である。

そして、表出している層（ $X2$ ）の表面上に、軽剥離フィルムの剥離剤層を積層させ、実施例１の粘着シートを得た。

[0141] 実施例２

層（ $X1$ ）、層（ Y ）及び層（ $X2$ ）の厚さが、それぞれ、表１に記載の厚さになるように組成物（ $x1$ ）、組成物（ y ）及び組成物（ $x2$ ）の塗布量を変更したこと以外は、実施例１と同様の方法を用いて、実施例２の粘着シートを得た。

[0142] 比較例１

剥離材である重剥離フィルムの剥離剤層上に、製造例１で調製した組成物（ $x1$ ）からなる塗膜（ $x1'$ ）を形成し、紫外線照射装置を用いて、照度 $160\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、光量 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の条件で紫外線照射し、当該塗膜を硬化して、層（ $X1$ ）を形成した。

また、層（ $X1$ ）上の剥離フィルムとは別に用意した軽剥離フィルムの剥離剤層上に、製造例２で調製した組成物（ y ）からなる塗膜（ y' ）を形成し、紫外線照射装置を用いて、前述の照射条件と同じ条件にて紫外線照射し、層（ Y ）を形成した。

更に、別に用意した軽剥離フィルムの剥離剤層上に、製造例１で調製した組成物（ $x2$ ）を用いて、塗膜（ $x2'$ ）を形成し、紫外線照射装置を用いて、前述の照射条件と同じ条件にて紫外線照射し、層（ $X2$ ）を形成した。

そして、表出している層（X 1）の表面上に、層（Y）を積層し、更に層（Y）上の軽剥離フィルムを除去し、表出した層（Y）の表面上に、層（X 2）を積層させ、重剥離フィルム、層（X 1）、層（Y）、層（X 2）、及び軽剥離フィルムの順で積層された比較例 1 の粘着シートを得た。

実施例及び比較例で作製した粘着シートが有する積層体の厚さ、並びに、当該積層体を構成する層（X 1）、層（Y）、及び層（X 2）の厚さを、前述の方法に準拠して測定した。当該測定結果を表 1 に示す。

[0143]

[表1]

表 1

	積層体の形成方法	各層の形成材料			積層体の厚さ [μm]	各層の厚さ [μm]			層(Y)の 208℃における 貯蔵弾性率E' [Pa]	層(Y)の 23℃における 貯蔵弾性率E' [Pa]	層(Y)の フローブタック値 [mN/5mmφ]	評価		
		層(X1)	層(Y)	層(X2)		層(X1)	層(Y)	層(X2)				界面 密着性	加熱前 粘着力 [N/25mm]	加熱後 粘着力 [N/25mm]
実施例 1	塗膜(x1')、塗膜(y')及び塗膜(x2')を同時形成後に三層の塗膜を同時にエネルギー線照射	組成物(x1)	組成物(y)	組成物(x2)	126.2	12.3	104.3	9.6	4.0×10^6	5.0×10^8	2.0	A	1.2	0 測定不能 ※1
実施例 2	塗膜(x1')、塗膜(y')及び塗膜(x2')を同時形成後に三層の塗膜を同時にエネルギー線照射	組成物(x1)	組成物(y)	組成物(x2)	61.7	5.7	49.3	6.7	4.0×10^6	5.0×10^8	2.0	A	0.7	0 測定不能 ※1
比較例 1	層(X1)、層(Y)、層(X2)を別々に形成後に積層	組成物(x1)	組成物(y)	組成物(x2)	127.6	10.5	106.9	10.2	4.0×10^6	5.0×10^8	2.0	F	1.1	0 測定不能 ※1

※1 試験サンプルを被着体(SUS板)へ貼付することができなかったため、粘着力の測定が出来なかった。

符号の説明

[0144]	1 a、1 b	粘着シート
	2 a、2 b	両面粘着シート
	1 0	積層体
	1 1	熱膨張性基材 (Y)
	1 2、1 2 1	粘着剤層 (X 1)
	1 2 2	粘着剤層 (X 2)
	1 3、1 3 1、1 3 2	剥離材

請求の範囲

- [請求項1] 粘着剤層（X 1）及び非粘着性である熱膨張性基材（Y）がこの順で直接積層されている積層体を有する粘着シートであって、
前記積層体が、
粘着剤層（X 1）の形成材料である組成物（x 1）からなる塗膜（x 1'）と、
熱膨張性基材（Y）の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物（y）からなる塗膜（y'）と、
をこの順で直接積層した後、塗膜（x 1'）及び塗膜（y'）を同時にエネルギー線照射して形成されたものである、粘着シート。
- [請求項2] 前記エネルギー線照射が紫外線照射である、請求項1に記載の粘着シート。
- [請求項3] 熱膨張性基材（Y）が、下記要件（1）を満たす、請求項1又は2に記載の粘着シート。
・要件（1）：前記熱膨張性粒子の膨張開始温度（t）における、熱膨張性基材（Y）の貯蔵弾性率 E' （t）が、 1.0×10^7 Pa以下である。
- [請求項4] 熱膨張性基材（Y）が、下記要件（2）を満たす、請求項1～3のいずれかに記載の粘着シート。
・要件（2）：23℃における、熱膨張性基材（Y）の貯蔵弾性率 E' （23）が、 1.0×10^6 Pa以上である。
- [請求項5] 熱膨張性基材（Y）の厚さが10～1000 μ mである、請求項1～4のいずれかに記載の粘着シート。
- [請求項6] 熱膨張性基材（Y）の表面におけるプローブタックの値が、50 mN／5 mm ϕ 未満である、請求項1～5のいずれかに記載の粘着シート。
- [請求項7] 前記積層体が粘着剤層（X 2）を更に含み、粘着剤層（X 1）、熱膨張性基材（Y）、及び粘着剤層（X 2）がこの順で直接積層されて

いる、請求項 1 ～ 6 のいずれに記載の粘着シート。

[請求項 8]

前記積層体が、

粘着剤層 (X 1) の形成材料である組成物 (x 1) からなる塗膜 (x 1') と、

熱膨張性基材 (Y) の形成材料である、樹脂及び熱膨張性粒子を含む組成物 (y) からなる塗膜 (y') と、

粘着剤層 (X 2) の形成材料である組成物 (x 2) からなる塗膜 (x 2') と、

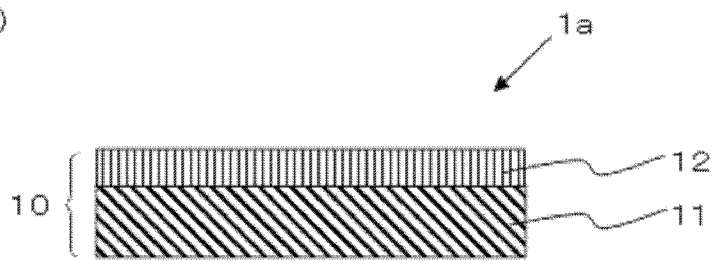
をこの順で直接積層した後、塗膜 (x 1')、(y') 及び (x 2') を同時にエネルギー線照射して形成されたものである、請求項 7 に記載の粘着シート。

[請求項 9]

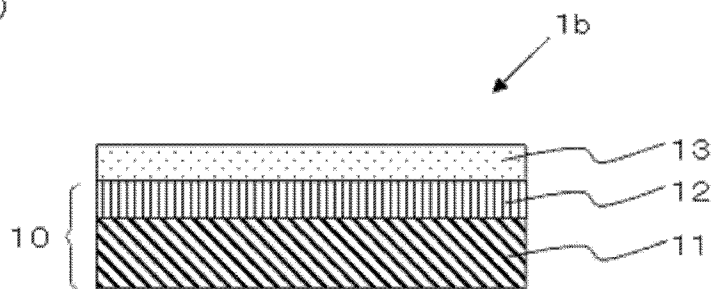
前記熱膨張性粒子の 23℃における膨張前の平均粒子径が、3～100 μm である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の粘着シート。

[図1]

(a)

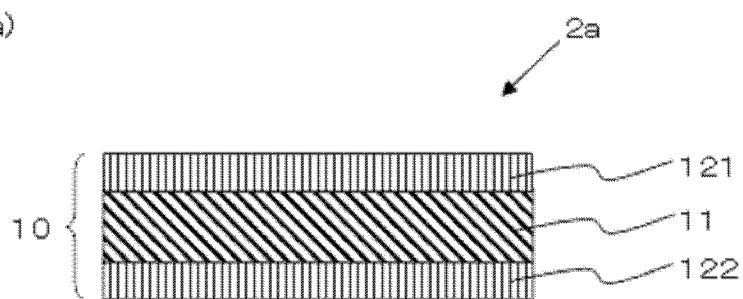


(b)

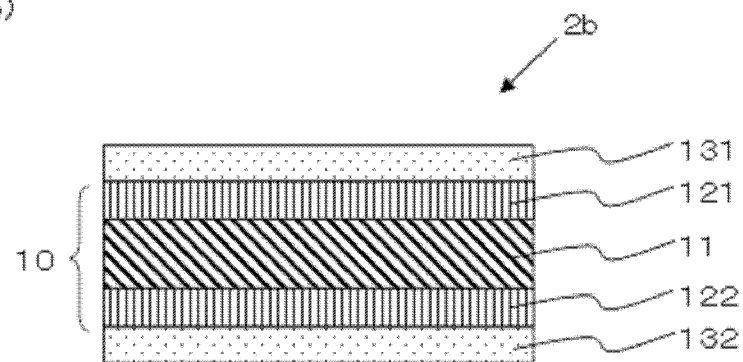


[図2]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J7/40 (2018.01) i, B32B27/00 (2006.01) i, C09J7/22 (2018.01) i,
C09J201/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09J1/00-201/10, B32B27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-121510 A (NITTO DENKO CORP.) 26 April 2002, claims, examples & US 2004/0003883 A1, claims, examples & WO 2002/033017 A2 & EP 1328601 A2 & CN 1471565 A & KR 10-0718364 B1	1-9
A	JP 2000-073026 A (SONY CHEMICALS CORPORATION) 07 March 2000, claims, examples (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 May 2018 (01.05.2018)

Date of mailing of the international search report

26 June 2018 (26.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013356

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-007632 A (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 17 January 2008, claims, examples (Family: none)	1-9
A	JP 2008-133349 A (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 12 June 2008, claims, examples (Family: none)	1-9
A	JP 2010-070585 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 02 April 2010, claims, examples (Family: none)	1-9
A	JP 2006-291137 A (NITTO DENKO CS SYSTEM CORPORATION) 26 October 2006, claims, examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J7/40(2018.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J7/22(2018.01)i, C09J201/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J1/00-201/10, B32B27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-121510 A（日東電工株式会社）2002.04.26, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2004/0003883 A1, 請求の範囲, 実施例 & WO 2002/033017 A2 & EP 1328601 A2 & CN 1471565 A & KR 10-0718364 B1	1-9
A	JP 2000-073026 A（ソニーケミカル株式会社）2000.03.07, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.05.2018

国際調査報告の発送日

26.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 貴浩

4Z

5811

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-007632 A (藤森工業株式会社) 2008.01.17, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-133349 A (藤森工業株式会社) 2008.06.12, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-070585 A (日立化成工業株式会社) 2010.04.02, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-291137 A (日東電工CSシステム株式会社) 2006.10.26, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9