

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6712916号
(P6712916)

(45) 発行日 令和2年6月24日(2020.6.24)

(24) 登録日 令和2年6月4日(2020.6.4)

(51) Int.Cl.	F 1
C09J 7/38	(2018.01) C09J 7/38
C09J 7/22	(2018.01) C09J 7/22
C09J 201/00	(2006.01) C09J 201/00
C09J 11/08	(2006.01) C09J 11/08
B32B 27/00	(2006.01) B32B 27/00

M
請求項の数 3 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-136657 (P2016-136657)
(22) 出願日	平成28年7月11日 (2016.7.11)
(65) 公開番号	特開2018-9049 (P2018-9049A)
(43) 公開日	平成30年1月18日 (2018.1.18)

審査請求日 平成31年4月18日 (2019.4.18)

(73) 特許権者	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(74) 代理人	100122471 弁理士 粕井 孝文
(74) 代理人	100186185 弁理士 高階 勝也
(72) 発明者	平山 高正 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
(72) 発明者	副島 和樹 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

伸長性基材と、該伸長性基材の片側または両側に配置された粘着剤層とを備える粘着シートであって、

該粘着剤層が、硬化型粘着剤と熱膨張性微小球とを含み、

該粘着剤層の厚みが、5 μm ~ 200 μmであり、

該粘着シートを被着体に密着させた際の該粘着剤層の厚みとナノインデンテーション法による弾性率との関係が、0.05 (MPa · μm⁻¹) (1 / 粘着剤層の厚み (μm)) × ナノインデンテーション法による弾性率 (MPa) 38 (MPa · μm⁻¹) であり、

該粘着シートの S U S 3 0 4 B A に対する粘着力が、0.1 N / 20 mm以上であり、

粘着シートを被着体に密着させた際の粘着剤層のナノインデンテーション法による弾性率が 1 MPa ~ 1500 MPa である、

粘着シート。

【請求項 2】

前記粘着剤が、エチレン性不飽和官能基を有する化合物を含む樹脂材料から構成される、請求項 1 に記載の粘着シート。

【請求項 3】

前記粘着剤が、粘着付与樹脂をさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子部品の小型化および精密化が求められており、セラミックコンデンサにおいても、小型化が進んでいる。

【0003】

上記セラミックコンデンサの製造方法の一例としては、(1)セラミックの焼成前シート(以下、グリーンシートともいう)に電極を印刷する印刷工程、(2)電極が形成されたグリーンシートを所定層(例えば、150層)積層する積層工程、(3)(2)で得られた積層体を加圧プレスする加圧工程、(4)加圧された積層体を所定サイズ(例えば、0.4mm×0.2mm)に切断分離してチップを得る切断工程、および(5)得られたチップを焼成する焼成工程、を経る方法が挙げられる。通常、印刷工程～切断工程においては、被加工物を粘着シート上に固定して加工が行われる。

【0004】

従来より、上記切断工程の後に得られたチップ同士が再付着(いわゆる、ペアリング)することが知られている。チップがペアリングすると、上記粘着シートからチップを取り出す(剥離する)際の歩留まりが低下するという問題が生じる。このような問題を解決するため、伸縮性の粘着シートを用いることが提案されている(例えば、特許文献1)。この方法によれば、切断後のチップを取り出す際、粘着シートを引き延ばすことで、ペアリングの解消が図られる。

【0005】

しかしながら、セラミックコンデンサのさらなる微小化に伴い、伸縮性の粘着シートを用いる方法を採用しても、チップのペアリングを十分に解消することができなくなっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-169808号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、電子部品材料(例えば、グリーンシート)の固定に供され得る粘着シートであって、該粘着シート上で電子部品材料を切断した際、切断後のチップの再付着を防止し得る粘着シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の粘着シートは、伸長性基材と、該伸長性基材の片側または両側に配置された粘着剤層とを備える粘着シートであって、該粘着剤層が、粘着剤と熱膨張性微小球とを含み、該粘着シートを被着体に密着させた際の該粘着剤層の厚みとナノインデンテーション法による弾性率との関係が、 $0.05 \text{ (MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1}\text{)}$ (1 / 粘着剤層の厚み(μm)) × ナノインデンテーション法による弾性率(MPa) $40 \text{ (MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1}\text{)}$ であり、該粘着シートのSUS304BAに対する粘着力が、好ましくは 0.1 N / 20 m m以上である。

1つの実施形態においては、上記粘着剤が、エチレン性不飽和官能基を有する化合物を含む樹脂材料から構成される。

10

20

30

40

50

1つの実施形態においては、上記粘着剤が、粘着付与樹脂をさらに含む。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、伸長性基材と粘着剤層とを備え、該粘着剤層の厚みと弾性率とを特定の関係とすることにより、電子部品材料（例えば、グリーンシート）加工時の固定に供され得る粘着シートとして好適な粘着シートを提供することができる。本発明の粘着シートは、該粘着シート上で電子部品材料を切断した際、切断後のチップの再付着を防止し得る。また、本発明によれば、粘着剤層に熱膨張性微小球を含有させることにより、電子部品材料の固定性（加工時の固定性）および電子部品の剥離性（加工後の剥離性）の両方に優れた粘着シート提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の1つの実施形態による粘着シートの概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

A. 粘着シートの概要

図1は、本発明の好ましい実施形態による粘着シートの概略断面図である。粘着シート100は、伸長性基材10と、該伸長性基材の片側または両側（図示例では片側）に配置された粘着剤層20とを備える。粘着剤層は粘着剤と熱膨張性微小球とを含む（図示せず）。上記粘着シートは、任意の適切なその他の層をさらに備えていてもよい。また、粘着シートが実用に供されるまでの間、粘着剤層20上に剥離紙が配置されて粘着剤層20が保護されていてもよい。

20

【0012】

本発明の粘着シートに備えられる粘着剤層は、熱膨張性微小球を含む。該熱膨張性微小球は所定温度で発泡し得る。このような熱膨張性微小球を含む粘着剤層は、加熱によって熱膨張性微小球が発泡することにより、粘着面（すなわち粘着剤層表面）に凹凸が生じて、粘着力が低下または消失する。本発明の粘着シートを、例えば、電子部品（例えば、セラミックコンデンサ）の加工時、加工物の仮固定用シートとして用いた場合、該加工物に所定の加工を施す際には仮固定に必要な粘着性が発現され、加工後に加工物から粘着シートを剥離する際には、加熱により粘着力が低下または消失して、良好な剥離性が発現される。

30

【0013】

本発明の粘着シートのSUS304BAに対する粘着力は、好ましくは0.1N/20mm以上であり、より好ましくは0.1N/20mm~50N/20mmであり、さらに好ましくは0.3N/20mm~40N/20mmであり、特に好ましくは0.4N/20mm~30N/20mmであり、最も好ましくは1N/20mm~20N/20mmである。このような範囲であれば、例えば、電子部品の製造に用いられる仮固定用シートとして、良好な粘着性を示し、かつ、スリップスティック等の剥離不具合等の不具合を防止することができる。また、上記粘着力が0.1N/20mm未満であると、粘着シート上で被着体を切断する場合に、切断工程、チップ同士の引き離し工程等で、不要な被着体の剥離が生じるおそれがある。一方、上記粘着力が50N/20mmを超えると、加熱による熱膨張性微小球の発泡が不十分となり、粘着力低下が粘着面内で不均一となるおそれがある。本明細書において粘着力とは、熱膨張性微小球が発泡する前の粘着剤層について、23の環境下で、JIS Z 0237:2000に準じた方法（貼り合わせ条件：2kgローラー1往復、剥離速度：300mm/min、剥離角度180°）により測定した粘着力をいう。通常、粘着力は、粘着シートの剥離性の指標となり得る。

40

【0014】

1つの実施形態においては、粘着剤層が硬化性の粘着剤を含み、該粘着剤を硬化（例えば、活性エネルギー線、好ましくは紫外線による硬化）させた後に、該粘着剤層のSUS304BAに対する粘着力が上記範囲となることが好ましい。粘着剤を硬化させる方法と

50

しては、例えば、粘着シートをSUS304BAに貼り付けた後、紫外線照射機「UM810（高圧水銀灯光源）」（日東精機社製）を用いて、粘着シート側から積算光量600mJ/cm²の紫外線を照射する方法が挙げられる。

【0015】

本発明の粘着シートの厚さは、好ましくは30μm～500μmであり、より好ましくは40μm～300μmであり、さらに好ましくは50μm～200μmである。

【0016】

本発明の粘着シートの23における破断伸度は、好ましくは10%以上であり、より好ましくは250%以上であり、さらに好ましくは250%～1000%であり、特に好ましくは250%～800%である。上記破断伸度は、JIS K7113に準じて測定され得る。 10

【0017】

本発明の粘着シートの90における破断伸度は、好ましくは130%～1500%であり、より好ましくは150%～1400%であり、さらに好ましくは200%～1300%である。このような範囲であれば、熱膨張性微小球を発泡させる加熱処理時における作業性に優れる粘着シートを得ることができる。

【0018】

本発明の粘着シートの23における25%モジュラスは、好ましくは1N/10mm～100N/10mmであり、より好ましくは2N/10mm～60N/10mmであり、さらに好ましくは3N/10mm～30N/10mmである。1つの実施形態においては、本発明の粘着シートの23における25%モジュラスは、30N/10mm以下である。このような範囲であれば、良好なエキスピンド性が得られる。25%モジュラスの測定方法は後述する。 20

【0019】

B. 粘着剤層

上記粘着剤層は、粘着性を付与するための粘着剤と、熱膨張性微小球とを含む。

【0020】

上記粘着シートを被着体に密着させた際の上記粘着剤層の厚みと粘着剤層のナノインデンテーション法による弾性率との関係は、0.05(MPa·μm⁻¹)（1/粘着剤層の厚み(μm)）×ナノインデンテーション法による弾性率(MPa) 40(MPa·μm⁻¹)であり、好ましくは0.06(MPa·μm⁻¹)（1/粘着剤層の厚み(μm)）×ナノインデンテーション法による弾性率(MPa) 40(MPa·μm⁻¹)であり、より好ましくは0.07(MPa·μm⁻¹)（1/粘着剤層の厚み(μm)）×ナノインデンテーション法による弾性率(MPa) 38(MPa·μm⁻¹)であり、さらに好ましくは0.07(MPa·μm⁻¹)（1/粘着剤層の厚み(μm)）×ナノインデンテーション法による弾性率(MPa) 36(MPa·μm⁻¹)であり、特に好ましくは1(MPa·μm⁻¹)（1/粘着剤層の厚み(μm)）×ナノインデンテーション法による弾性率(MPa) 20(MPa·μm⁻¹)である。なお、本明細書において、「粘着シートを被着体に密着させた」状態とは、粘着剤層が所定の粘着力（例えば、上記範囲の粘着力）を発現する状態を意味し、粘着剤層が硬化性の粘着剤を含む場合には、粘着剤を硬化して粘着力を調整した後の状態を意味する。また、熱膨張性微小球を発泡させる前の状態を意味する。このような状態は、被加工物である被着体を貼着し、固定された該被着体が加工に供される段階の状態である。さらに、ナノインデンテーション法による弾性率とは、圧子を試料（熱膨張性微小球が存在しない箇所）に押し込んだときの、圧子への負荷荷重と押し込み深さとを負荷時、除荷時にわたり連続的に測定し、得られた負荷荷重・押し込み深さ曲線から求められる。本明細書において、ナノインデンテーション法による弾性率とは、測定条件を荷重：1mN、負荷・除荷速度：0.1mN/s、保持時間：1s、環境温度：23として上記のように測定した弾性率をいう。 30 40

【0021】

本発明においては、粘着剤層の厚みとナノインデンテーション法による弾性率（以下、単に弾性率ともいう）との関係を上記範囲とすることにより、粘着シート上（実質的には粘着剤層上）に被加工物を密着させて該被加工物を切断した際、切断後のチップの再付着を防止することができる。本発明の作用は以下のように推測される。従来の粘着シートにおいては、切断時、被加工物に挿入された切断刃が粘着剤層に到達した後、粘着剤層、次いで、被加工物から切断刃が引き抜かれる際、切断刃の移動により粘着剤が引きずれられ、該粘着剤がチップの切断面に付着する。さらに、チップを粘着シートから剥離する際にも、粘着剤のチップ断面への移動が生じる。このような現象の結果、チップが再付着しやすくなると考えられる。一方、本発明においては、粘着剤層の厚みと弾性率との関係を上記範囲とすることにより、粘着剤層の流動量および流動性が低下し、チップの切断面に粘着剤が付着しがたくなり、チップの再付着を防止することができる。本発明によれば、より微少なチップ（例えば、 $0.1\text{ mm} \times 0.05\text{ mm} \sim 6.4\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ サイズのチップ）であっても、再付着が防止され得る。また、本発明においては、単に粘着剤層の流動量のみを低下させたり（すなわち、粘着剤層の厚みを薄くする）、あるいは、粘着剤層の流動性のみを低下させたり（すなわち、粘着剤層の弾性率を高くする）のではなく、粘着剤層の流動量と流動性との両方を適切な関係に調整することにより、電子部品材料（例えば、グリーンシート）を加工する際の該材料の固定に供され得る粘着シートとして好適な粘着シートを提供することができる。また、「 $(1/\text{粘着剤層の厚み}(\mu\text{m})) \times \text{ナノインデンテーション法による弾性率}(\text{MPa})$ 」を 40 以下とすることにより、適切な粘着力を有し、かつ、発泡前の熱膨張性微小球の粘着剤層表面に対する影響が抑えられて平滑性に優れる粘着剤層を備える粘着シートを提供することができる。10 20

【0022】

さらに、本願発明の粘着シートを用いれば、高い精度で被加工物を切断することができる、また、被加工物のズレ（チップズレ）を防止することができる。また、本願発明の粘着シートを用い、該粘着シート上で被加工物（チップ）を切断すれば、切断面の平滑性に優れるチップを得ることができる。これらの効果は、粘着剤層の厚みと弾性率との関係を上記範囲とすることにより、切断時における被加工物の振動が抑えられるため、得られると考えられる。

【0023】

1つの実施形態においては、粘着剤層が硬化性の粘着剤を含み、該粘着剤を硬化（例えば、活性エネルギー線、好ましくは紫外線による硬化）させた後に、粘着剤層の厚みと弾性率との関係が上記範囲となる。このような実施形態においては、例えば、粘着剤として UV 硬化性粘着剤を用い、粘着剤層に気泡等がかみこまないようにして、粘着剤層と被着体とを貼り合わせ、該粘着剤層に紫外線を照射して該粘着剤層を硬化させた後、粘着剤層の厚みと弾性率との関係が上記範囲となることが好ましい。硬化性の粘着剤を含み、粘着剤硬化後に厚みと弾性率との関係が上記範囲となる粘着剤層を備える粘着シートは、貼り付け時（すなわち、粘着剤硬化前）の作業性に優れる。さらに、該粘着シートは、被着体を貼り付けた後に粘着剤を硬化した際、被着体が脱離しない程度の粘着性を発現し得、かつ、該粘着シートを用いて被着体を切断すれば、上記のように、切断後のチップの再付着が防止される。粘着剤を硬化させる方法としては、上記 A 項で説明した方法が採用され得る。30 40

【0024】

上記粘着剤層の厚さは、好ましくは $5\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $15\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $20\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $25\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ である。このような範囲であれば、切断後のチップの再付着を防止する効果が顕著となり、かつ、熱膨張性微小球の影響による凹凸が少ない粘着剤層を形成することができる。

【0025】

上記粘着シートを被着体に密着させた際の粘着剤層のナノインデンテーション法による弾性率は、好ましくは $1\text{ MPa} \sim 1500\text{ MPa}$ であり、より好ましくは $5\text{ MPa} \sim 12$ 50

0.0 MPa であり、さらに好ましくは 3.0 MPa ~ 10.0 MPa である。このような範囲であれば、切断後のチップの再付着を防止する効果が顕著となり、粘着性に優れ、かつ、熱膨張性微小球の発泡を阻害しない粘着剤層を形成することができる。上記弾性率は、例えば、粘着剤層に含まれる粘着剤の組成；粘着剤のベースポリマーとなる樹脂材料の種類、分子量、架橋度等により調整することができる。

【0026】

25 の環境温度下、上記熱膨張性微小球を発泡させる前ににおける、上記粘着剤層の表面粗さ Ra は、好ましくは 5.0 nm 以下であり、より好ましくは 4.0 nm 以下であり、さらに好ましくは 3.0 nm 以下である。このような範囲であれば、被着体の貼着面に生じる凹凸を低減し得る粘着シートを得ることができる。なお、上記表面粗さ Ra は、粘着剤層に含まれる熱膨張性微小球の含有量、平均粒径等を調整することにより、適切な値とすることができます。表面粗さ Ra は、JIS B 0601：1994 に準じて測定することができる。

【0027】

本発明の粘着シートを加熱して、熱膨張性微小球を発泡させた後における、上記粘着剤層の表面粗さ Ra は、好ましくは 3 μm 以上であり、より好ましくは 5 μm 以上である。このような範囲であれば、加熱後に粘着力が低下または消失して、被着体を容易に剥離させ得る粘着シートを得ることができる。なお、ここで、粘着剤層の表面粗さ Ra とは、被着体のない状態で加熱した後の粘着剤層の表面粗さ Ra をいう。

【0028】

B - 1. 粘着剤

上記粘着剤層を構成する粘着剤としては、本発明の効果が得られる限りにおいて、任意の適切な粘着剤が用いられ得る。1つの実施形態においては、上記粘着剤として、硬化型粘着剤が用いられ、好ましくは活性エネルギー線硬化型粘着剤が用いられる。別の実施形態においては、上記粘着剤として、感圧型粘着剤が用いられる。感圧型粘着剤としては、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤等が挙げられる。好ましくは、硬化型粘着剤が用いられる。硬化型粘着剤を用いれば、被着体を貼着する際には作業性に優れ、かつ、粘着剤を硬化して被着体を粘着剤層に密着させた後は、上記弾性率を有する粘着剤層が形成され、チップの再付着を防止し得る粘着シートを提供することができる。被着体を貼着する際（すなわち、硬化前）の粘着剤層のナノインデンテーション法による弾性率は、例えば、0.01 MPa ~ 10.0 MPa である。

【0029】

（活性エネルギー線硬化型粘着剤）

上記活性エネルギー線硬化型粘着剤を構成する樹脂材料としては、例えば、紫外線硬化システム（加藤清視著、総合技術センター発行、（1989））、光硬化技術（技術情報協会編（2000））、特開 2003-292916 号公報、特許 4151850 号等に記載されている樹脂材料が挙げられる。より具体的には、母剤となるポリマーと活性エネルギー線反応性化合物（モノマーまたはオリゴマー）とを含む樹脂材料（R1）、活性エネルギー線反応性ポリマーを含む樹脂材料（R2）等が挙げられる。

【0030】

上記母剤となるポリマーとしては、例えば、天然ゴム、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・イソブレン・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、ニトリルゴム（NBR）等のゴム系ポリマー；シリコーン系ポリマー；アクリル系ポリマー等が挙げられる。これらのポリマーは、単独で、または 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

【0031】

上記活性エネルギー線反応性化合物としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、アセチレン基等の炭素・炭素多重結合を有する官能基を複数有する光反応性のモノマーまたはオリゴマーが挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和官能基を有する化合物が好ましく用いられ、エチレン性不飽和官能基を有する（メタ）アクリ

10

20

30

40

50

リル系化合物がより好ましく用いられる。エチレン性不飽和官能基を有する化合物は、紫外線によりラジカルを容易に生成するため、当該化合物を用いれば、短時間で硬化し得る粘着剤層を形成することができる。また、エチレン性不飽和官能基を有する(メタ)アクリル系化合物を用いれば、硬化後に適度な硬さ(具体的には、熱膨張性微小球が良好に発砲し得る硬さ)を有する粘着剤層を形成することができる。光反応性のモノマーまたはオリゴマーの具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(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、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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物等の(メタ)アクリロイル基含有化合物；該(メタ)アクリロイル基含有化合物の2~5量体；等が挙げられる。これらの化合物は、単独で、または2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0032】

また、上記活性エネルギー線反応性化合物として、エポキシ化ブタジエン、グリシルメタクリレート、アクリルアミド、ビニルシロキサン等のモノマー；または該モノマーから構成されるオリゴマーを用いてもよい。これらの化合物を含む樹脂材料(R1)は、紫外線、電子線等の高エネルギー線により硬化することができる。

【0033】

さらに、上記活性エネルギー線反応性化合物として、オニウム塩等の有機塩類と、分子内に複数の複素環を有する化合物との混合物を用いてもよい。該混合物は、活性エネルギー線(例えば、紫外線、電子線)の照射により有機塩が開裂してイオンを生成し、これが開始種となって複素環の開環反応を引き起こして3次元網目構造を形成し得る。上記有機塩類としては、例えば、ヨードニウム塩、オスフォニウム塩、アンチモニウム塩、スルホニウム塩、ボレート塩等が挙げられる。上記分子内に複数の複素環を有する化合物における複素環としては、オキシラン、オキセタン、オキソラン、チラン、アジリジン等が挙げられる。

【0034】

上記母剤となるポリマーと活性エネルギー線反応性化合物とを含む樹脂材料(R1)において、活性エネルギー線反応性化合物の含有割合は、母剤となるポリマー100重量部に対して、好ましくは0.1重量部~500重量部であり、より好ましくは1重量部~300重量部であり、さらに好ましくは10重量部~200重量部である。

【0035】

上記活性エネルギー線反応性ポリマーとしては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、アセチレン基等の炭素-炭素多重結合を有する活性エネルギー線反応性官能基を有するポリマーが挙げられる。好ましくは、エチレン性不飽和官能基を有する化合物(ポリマー)が用いられ、より好ましくはアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリル系ポリマーが用いられる。活性エネルギー線反応性官能基を有するポリマーの具体例としては、多官能(メタ)アクリレートから構成されるポリマー等が挙げられる。該多官能(メタ)アクリレートから構成されるポリマーは側鎖に、炭素数が4以上のアルキルエステルを有することが好ましく、炭素数が6以上のアルキルエステルを有することがより好ましく、炭素数が8以上のアルキルエステルを有することが特に好ましく、炭素数が8~18のアルキルエステルを有することが最も好ましい。側鎖に炭素数が4以上のアルキルエステルを有するポリマーを用いれば、粘着剤硬化後においても、被着体(例えば、セラミックコンデンサ)に対する濡れ性に優れる粘着剤層を形成することができる。その結果、被着体の不要な脱落(例えば、被着体加工時の脱落)を防止することができる。上記ポリマーにおいて、側鎖として炭素数が4以上のアルキルエステルを有する構成単位の含有割合は、該ポリマーを構成する全構成単位に対して、好ましくは30重

10

20

30

40

50

量%以上であり、より好ましくは50重量%~80重量%である。

【0036】

上記活性エネルギー線反応性ポリマーを含む樹脂材料(R2)は、上記活性エネルギー線反応性化合物(モノマーまたはオリゴマー)をさらに含んでいてもよい。

【0037】

上記活性エネルギー線硬化型粘着剤は、活性エネルギー線の照射により硬化し得る。本発明の粘着シートにおいては、粘着剤を硬化させる前に被着体を貼着した後、活性エネルギー線を照射して粘着剤を硬化させることにより、該被着体を密着させることができる。活性エネルギー線としては、例えば、ガンマ線、紫外線、可視光線、赤外線(熱線)、ラジオ波、アルファ線、ベータ線、電子線、プラズマ流、電離線、粒子線等が挙げられる。活性エネルギー線の波長、照射量等の条件は、用いる樹脂材料の種類等に応じて、任意の適切な条件に設定され得る。例えば、照射量10~1000mJ/cm²の紫外線を照射して、粘着剤を硬化させることができる。

10

【0038】

(アクリル系粘着剤)

上記アクリル系粘着剤としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上を単量体成分として用いたアクリル系ポリマー(ホモポリマーまたはコポリマー)をベースポリマーとするアクリル系粘着剤等が挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(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)アクリル酸ベンチル、(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等の(メタ)アクリル酸C1-20アルキルエステルが挙げられる。なかでも、炭素数が4~18の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられ得る。

20

【0039】

上記アクリル系ポリマーは、凝集力、耐熱性、架橋性等の改質を目的として、必要に応じて、上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共に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。

30

【0040】

(ゴム系粘着剤)

上記ゴム系粘着剤としては、例えば、天然ゴム；ポリイソブレンゴム、スチレン・ブタジエン(SB)ゴム、スチレン・イソブレン(SI)ゴム、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体(SIS)ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体(SBS)ゴム、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体(SEBS)ゴム、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体(SEPS)ゴム、スチレン・エチレン・プロピレンブロック共重合体(SEP)ゴム、再生ゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレン、これらの変性体等の合成ゴム；等をベースポリマーとするゴム系粘着剤が挙げられる。

40

【0041】

(添加剤)

上記粘着剤は、必要に応じて、任意の適切な添加剤を含み得る。該添加剤としては、例えば、開始剤、架橋剤、粘着付与剤、可塑剤、顔料、染料、充填剤、老化防止剤、導電材

50

、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、剥離調整剤、軟化剤、界面活性剤、難燃剤、酸化防止剤等が挙げられる。

【0042】

1つの実施形態においては、上記粘着剤は、粘着付与剤および／または可塑剤を含む。粘着剤に粘着付与剤および／または可塑剤を含有させれば、上記熱膨張性微小球が発砲しやすい粘着剤層を形成することができる。

【0043】

上記粘着付与剤としては、任意の適切な粘着付与剤が用いられる。粘着付与剤としては、例えは、粘着付与樹脂が用いられる。粘着付与樹脂の具体例としては、ロジン系粘着付与樹脂（例えは、未変性ロジン、変性ロジン、ロジンフェノール系樹脂、ロジンエステル系樹脂など）、テルペン系粘着付与樹脂（例えは、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、スチレン変性テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン系樹脂、水素添加テルペン系樹脂）、炭化水素系粘着付与樹脂（例えは、脂肪族系炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂（例えは、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂など）、脂肪族・芳香族系石油樹脂、脂肪族・脂環族系石油樹脂、水素添加炭化水素樹脂、クマロン系樹脂、クマロンインデン系樹脂など）、フェノール系粘着付与樹脂（例えは、アルキルフェノール系樹脂、キシレンホルムアルデヒド系樹脂、レゾール、ノボラックなど）、ケトン系粘着付与樹脂、ポリアミド系粘着付与樹脂、エポキシ系粘着付与樹脂、エラストマー系粘着付与樹脂などが挙げられる。なかでも好ましくは、ロジン系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂または炭化水素系粘着付与樹脂（スチレン系樹脂など）である。粘着付与剤は、単独で、または2種以上組み合わせて用いてもよい。

10

20

30

【0044】

1つの実施形態においては、ロジン系粘着付与樹脂および／またはテルペン系粘着付与樹脂が用いられる。これらの粘着付与樹脂は、（メタ）アクリル系化合物を含む粘着剤（（メタ）アクリル系の活性エネルギー線反応性化合物または活性エネルギー線反応性ポリマーから構成される上記活性エネルギー線硬化型粘着剤；上記アクリル系粘着剤等）と併用された場合に、特に有用である。より詳細には、上記粘着付与樹脂は、（メタ）アクリル系化合物を含む粘着剤に対する相溶性が良好であるため、該粘着付与樹脂を用いれば、粘着剤層表面の微小領域間での粘着力差異が生じがたく、小さな被着体（被加工物）を取り扱うのに好適な粘着シートを得ることができる。

30

【0045】

上記粘着付与剤の添加量は、上記母剤となるポリマーまたはベースポリマー100重量部に対して、好ましくは1重量部～100重量部であり、より好ましくは2重量部～60重量部であり、さらに好ましくは20重量部～50重量部である。

【0046】

上記粘着付与剤の軟化点は、好ましくは200以下であり、より好ましくは60～150である。このような範囲であれば、被着体加工時には硬く、上記熱膨張性微小球を発泡させるための加熱で柔らかくなる粘着剤層を形成することができる。

【0047】

上記粘着付与剤の水酸基価は、好ましくは10mg KOH / g以上であり、より好ましくは40mg KOH / g～400mg KOH / gである。水酸基価がこのような範囲の粘着付与剤は、（メタ）アクリル系化合物を含む粘着剤（（メタ）アクリル系の活性エネルギー線反応性化合物または活性エネルギー線反応性ポリマーから構成される上記活性エネルギー線硬化型粘着剤；上記アクリル系粘着剤等）と併用された場合に、特に有用である。より詳細には、水酸基価が上記範囲の粘着付与剤は、（メタ）アクリル系化合物を含む粘着剤に対する相溶性が良好であるため、該粘着付与剤を用いれば、粘着剤層表面の微小領域間での粘着力差異が生じがたく、小さな被着体（被加工物）を取り扱うのに好適な粘着シートを得ることができる。また、水酸基価が上記範囲の粘着付与剤を用いれば、粘着剤硬化後においても、被着体（例えは、セラミックコンデンサ）に対する濡れ性に優れる粘着剤層を形成することができる。その結果、被着体の不要な脱落（例えは、被着体加工

40

50

時の脱落)を防止することができる。

【0048】

上記可塑剤としては、任意の適切な可塑剤が用いられ得る。可塑剤の具体例としては、例えば、トリメット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、アジピン酸系可塑剤等が挙げられる。なかでも好ましくは、トリメリット酸エステルエステル系可塑剤(例えば、トリメリット酸トリ(n - オクチル)、トリメリット酸トリ(2 - エチルヘキシル)等)またはピロメリット酸エステル系可塑剤(例えば、ピロメリット酸テトラ(n - オクチル)、ピロメリット酸テトラ(2 - エチルヘキシル)等)である。可塑剤は、単独で、または2種以上組み合わせて用いてもよい。可塑剤の含有量は、上記母剤となるポリマーまたはベースポリマー100重量部に対して、好ましくは1重量部~20重量部であり、より好ましくは1重量部~5重量部である。

10

【0049】

B-2. 熱膨張性微小球

熱膨張性微小球とは、加熱により膨張または発泡し得る微小球である。該熱膨張性微小球を含む粘着剤層を有する粘着シートは、加熱により、貼着面に凹凸が生じて粘着力が低下するため、粘着力を要する場面では十分な粘着力を有し、かつ、剥離を要する場面での剥離性に優れる。

【0050】

上記熱膨張性微小球の含有割合は、所望とする粘着力の低下性等に応じて適切に設定し得る。熱膨張性微小球の含有割合は、粘着剤中の上記母剤となるポリマーまたはベースポリマー100重量部に対して、好ましくは1重量部~150重量部であり、より好ましくは10重量部~100重量部であり、さらに好ましくは20重量部~80重量部である。このような範囲であれば、熱膨張性微小球の発泡前においては、平滑な粘着剤層を形成することができ、熱膨張性微小球の発泡後においては、良好な凹凸面を有する粘着剤層を形成することができる。なお、熱膨張性微小球の母剤となるポリマーまたはベースポリマーに対する含有割合は、下記式により求められる。熱膨張性微小球の重量は、粘着剤層から抜き取られた熱膨張性微小球の重量を測定して求められる。

20

熱膨張性微小球の含有割合(重量%) = 热膨張性微小球の重量 / 粘着剤層の重量 × 100

【0051】

30

また、熱膨張性微小球の含有割合は、粘着剤層の断面から測定される熱膨張性微小球の面積割合で表すこともできる。所定断面における粘着剤層の断面積をAとし、該断面における熱膨張性微小球の断面積をBとした場合、熱膨張性微小球の断面積Bの割合は、粘着剤層の断面積Aに対して、好ましくは5%以上であり、より好ましくは7%以上であり、さらに好ましくは9%以上である。熱膨張性微小球の断面積Bの割合の上限は、粘着剤層の断面積Aに対して、好ましくは50%以下であり、より好ましくは45%以下であり、さらに好ましくは40%以下である。なお、熱膨張性微小球の断面積Bの割合は、例えば、粘着剤層の断面を電子顕微鏡(例えば、日立テクノロジーズ社製、商品名「S-3400N低真空走査電子顕微鏡」)により観察して得られた画像を、適切に処理して求めることができる。例えば、該画像を紙出力して、粘着剤層部分(すなわち、熱膨張性微小球を含む粘着剤層全体)の紙重量aと、熱膨張性微小球部分のみを切り出した紙の重量bとから、 $b / a \times 100$ の式により求めることができる。

40

【0052】

上記熱膨張性微小球としては、任意の適切な熱膨張性微小球を用いることができる。上記熱膨張性微小球としては、例えば、加熱により容易に膨張する物質を、弹性を有する殻内に内包させた微小球が用いられ得る。このような熱膨張性微小球は、任意の適切な方法、例えば、コアセルベーション法、界面重合法等により製造できる。

【0053】

加熱により容易に膨張する物質としては、例えば、プロパン、プロピレン、ブテン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルペンタン、ノルマル

50

ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル、メタンのハロゲン化物、テトラアルキルシラン等の低沸点液体；熱分解によりガス化するアゾジカルボンアミド；等が挙げられる。

【0054】

上記殻を構成する物質としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、-クロルアクリロニトリル、-エトキシアクリロニトリル、スマロニトリル等のニトリル単量体；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等のカルボン酸単量体；塩化ビニリデン；酢酸ビニル；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、-カルボキシエチルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、-メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレンモノマー；アクリルアミド、置換アクリルアミド、メタクリルアミド、置換メタクリルアミド等のアミド単量体；等から構成されるポリマーが挙げられる。これらの単量体から構成されるポリマーは、ホモポリマーであってもよく、コポリマーであってもよい。該コポリマーとしては、例えば、塩化ビニリデン-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリロニトリル-メタクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-メタクリロニトリル-イタコン酸共重合体等が挙げられる。

【0055】

上記熱膨張性微小球として、無機系発泡剤または有機系発泡剤を用いてもよい。無機系発泡剤としては、例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水酸化ホウ素ナトリウム、各種アゾイド類等が挙げられる。また、有機系発泡剤としては、例えば、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン等の塩フッ化アルカン系化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ系化合物；パラトルエンスルホニルヒドラジド、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド、4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、アリルビス（スルホニルヒドラジド）等のヒドラジン系化合物；p-トルイレンスルホニルセミカルバジド、4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルセミカルバジド）等のセミカルバジド系化合物；5-モルホリル-1,2,3,4-チアトリアゾール等のトリアゾール系化合物；N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド；等のN-ニトロソ系化合物などが挙げられる。

【0056】

上記熱膨張性微小球は市販品を用いてもよい。市販品の熱膨張性微小球の具体例としては、松本油脂製薬社製の商品名「マツモトマイクロスフェア」（グレード：F-30、F-30D、F-36D、F-36LV、F-50、F-50D、F-65、F-65D、FN-100SS、FN-100SSD、FN-180SS、FN-180SSD、F-190D、F-260D、F-2800D）、日本フィライト社製の商品名「エクスパンセル」（グレード：053-40、031-40、920-40、909-80、930-120）、呉羽化学工業社製「ダイフォーム」（グレード：H750、H850、H1100、S2320D、S2640D、M330、M430、M520）、積水化学工業社製「アドバンセル」（グレード：EML101、EMH204、EHM301、EHM302、EHM303、EM304、EHM401、EM403、EM501）等が挙げられる。

【0057】

上記熱膨張性微小球の加熱前の粒子径は、好ましくは0.5 μm～80 μmであり、より好ましくは5 μm～45 μmであり、さらに好ましくは10 μm～20 μmであり、特に好ましくは10 μm～15 μmである。よって、上記熱膨張性微小球の加熱前の粒子サイズを平均粒子径で言えば、好ましくは3 μm～40 μmであり、より好ましくは5 μm

10

20

30

40

50

~35 μmである。このような範囲であれば、熱膨張性微小球の発泡前においては、平滑な粘着剤層を形成することができ、熱膨張性微小球の発泡後においては、良好な凹凸面を有する粘着剤層を形成することができる。熱膨張性微小球の平均粒子径は、粘着剤層中より不作為に抽出した50個の熱膨張性微小球について、顕微鏡で測定した粒子径から算術平均を計算して求めることができる。

【0058】

上記熱膨張性微小球は、体積膨張率が好ましくは5倍以上、より好ましくは7倍以上、さらに好ましくは10倍以上となるまで破裂しない適度な強度を有することが好ましい。このような熱膨張性微小球を用いる場合、加熱処理により粘着力を効率よく低下させることができる。

10

【0059】

C. 伸長性基材

上記伸長性基材は、粘着剤層を支持し、かつ、粘着シートに伸長性を付与する機能を有する。粘着剤層の支持体として伸長性基材を用いれば、上記粘着シート上で被着体を切断し、その後、チップをピックアップする際、粘着シートを引き延ばすことで、チップのペアリングを解消することができる。本発明においては、このような伸長性基材上に、上記特性の粘着剤層を形成することにより、より微少なチップに対してもペアリングの防止を図ることができる。

【0060】

上記伸長性基材としては、例えば、軟質塩化ビニル系樹脂、伸縮性ポリエステル系樹脂、軟質ポリオレフィン系樹脂、ゴム系ポリマー、これらの樹脂のブレンド等から形成される基材が挙げられる。伸長性基材は、複数の異種フィルムから構成された多層構造であってもよい。上記伸長性基材は、熱膨張性微小球を発泡させる加熱処理により、機械的物性を損なわない程度の耐熱性を有する材料で構成されることが好ましい。

20

【0061】

上記軟質塩化ビニル系樹脂としては、例えば、塩化ビニルの単独重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、EVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)-塩化ビニルグラフト共重合体、ポリウレタン-塩化ビニルグラフト共重合体等が挙げられる。軟質塩化ビニル系樹脂から構成される伸長性基材は熱安定剤を含むことが好ましい。

30

【0062】

上記伸縮性ポリエステル系樹脂としては、例えば、飽和ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど)と、変性ポリオレフィン(例えば、アクリル酸変性ポリエチレン、アクリル酸変性ポリプロピレンなどの酸変性ポリオレフィン；エポキシ変性ポリオレフィンなど)またはゴム系ポリマー(例えば、エチレン-プロピレンゴム、ポリエステルエラストマー、エチレン-アクリルゴムなどの熱可塑性エラストマーなど)とのブレンド；ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。

40

【0063】

上記軟質ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリプロピレンなどからなるハードセグメントと、エチレン-プロピレン共重合体などからなるソフトセグメントとを有する樹脂；軟質ポリエチレン等が挙げられる。

【0064】

上記ゴム系ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエン、クロロブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、多硫化ゴム、塩素化ポリエチレン、熱可塑性エラストマー(例えば、スチレン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、フッ素ポリマー系、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなど)等が挙げ

50

られる。

【0065】

上記伸長性基材の23において破断伸度は、好ましくは10%以上であり、より好ましくは250%以上であり、さらに好ましくは250%~1000%であり、特に好ましくは250%~800%である。

【0066】

上記伸長性基材の90において破断伸度は、好ましくは130%~1500%であり、より好ましくは150%~1400%であり、さらに好ましくは200%~1300%である。このような範囲であれば、熱膨張性微小球を発泡させる加熱処理時における作業性に優れる粘着シートを得ることができる。

10

【0067】

上記伸長性基材の23における25%モジュラスは、好ましくは1N/10mm~100N/10mmであり、より好ましくは2N/10mm~60N/10mmであり、さらに好ましくは3N/10mm~30N/10mmである。1つの実施形態においては、伸長性基材の23における25%モジュラスは、30N/10mm以下である。このような範囲であれば、良好なエキスパンド性が得られる。

【0068】

上記伸長性基材のナノインデンテーション法による弾性率は、好ましくは1MPa~100000MPaであり、より好ましくは5MPa~10000MPaである。

【0069】

上記伸長性基材のナノインデンテーション法による弾性率は、上記粘着剤層のナノインデンテーション法による弾性率に対して、好ましくは50%~50000%であり、より好ましくは100%~10000%である。このような範囲であれば、引き延ばした際に、粘着剤層が伸長性基材から剥離しがたい粘着シートを得ることができる。

20

【0070】

上記伸長性基材の厚さは、所望とする強度または柔軟性、ならびに使用目的等に応じて、任意の適切な厚さに設定され得る。伸長性基材の厚さは、好ましくは1000μm以下であり、より好ましくは1μm~1000μmであり、さらに好ましくは1μm~500μmであり、特に好ましくは3μm~300μmであり、最も好ましくは5μm~250μmである。

30

【0071】

上記伸長性基材は、粘着剤層に対する投錆力の観点から、表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、例えば、易接着処理、印刷処理、コロナ処理、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理、下塗り剤によるコーティング処理等が挙げられる。

【0072】

上記有機コーティング材料としては、例えば、プラスチックハードコート材料II(CMC出版、(2004))に記載される材料が挙げられる。好ましくはウレタン系ポリマー、より好ましくはポリアクリルウレタン、ポリエステルウレタンまたはこれらの前駆体が用いられる。伸長性基材への塗工・塗布が簡便であり、かつ、工業的に多種のものが選択でき安価に入手できるからである。該ウレタン系ポリマーは、例えば、イソシアナートモノマーとアルコール性水酸基含有モノマー(例えば、水酸基含有アクリル化合物又は水酸基含有エステル化合物)との反応混合物からなるポリマーである。有機コーティング材料は、任意の添加剤として、ポリアミンなどの鎖延長剤、老化防止剤、酸化安定剤等を含んでいてもよい。有機コーティング層の厚さは特に限定されないが、例えば、0.1μm~10μm程度が適しており、0.1μm~5μm程度が好ましく、0.5μm~5μm程度がより好ましい。

40

【0073】

D. 粘着シートの製造方法

本発明の粘着シートは、任意の適切な方法により製造することができる。本発明の粘着

50

シートは、例えば、伸長性基材上に直接、粘着剤および熱膨張性微小球を含む組成物を塗工する方法、または任意の適切な基材上に粘着剤および熱膨張性微小球を含む組成物を塗工し形成された塗工層を伸長性基材に転写する方法等が挙げられる。粘着剤および熱膨張性微小球を含む組成物は、任意の適切な溶媒を含み得る。なお、粘着剤および熱膨張性微小球を含む組成物において、該熱膨張性微小球の含有割合は、粘着剤と熱膨張性微小球の合計量 100 重量部に対して、好ましくは 1 重量部 ~ 80 重量部であり、より好ましくは 5 重量部 ~ 60 重量部である。また、粘着剤を含む組成物により粘着剤塗工層を形成した後、該粘着剤塗工層に熱膨張性微小球を振りかけた後、ラミネーター等を用いて、該熱膨張性微小球を該塗工層中に埋め込んで、熱膨張性微小球を含む粘着剤層を形成してもよい。

10

【0074】

上記組成物の塗工方法としては、任意の適切な塗工方法が採用され得る。例えば、塗布した後に乾燥して各層を形成することができる。塗布方法としては、例えば、例えば、マルチコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング、アプリケーター等を用いた塗布方法が挙げられる。乾燥方法としては、例えば、自然乾燥、加熱乾燥等が挙げられる。加熱乾燥する場合の加熱温度は、乾燥対象となる物質の特性に応じて、任意の適切な温度に設定され得る。

【0075】

E. 用途
本発明の粘着シートは、電子部品を製造する際に、電子部品材料を仮固定するためのシートとして、好適に用いられ得る。1つの実施形態においては、本発明の粘着シートは、電子部品材料を切断する際の仮固定シートとして用いられる。該電子部品材料としては、例えば、セラミックコンデンサ材料が挙げられる。

20

【実施例】

【0076】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。実施例における評価方法は以下のとおりである。なお、下記評価においては、セパレータを剥離した粘着シートを用いた。また、実施例において、特に明記しない限り、「部」および「%」は重量基準である。

【0077】

30

(1) 粘着力

粘着シートを幅：20 mm、長さ：140 mmのサイズに切断し、粘着面を被着体の SUS304BA 板に JIS Z 0237：2009 に準じ、2 kg のローラーを 1 往復させて貼り合わせ、30 分放置した後、紫外線（照射量 600 mJ/cm²）を照射した。該測定試料を恒温槽付き引張試験機（島津製作所社製、商品名「島津オートグラフ AG-120 kN」）にセットした。その後、被着体を、剥離角度：180°、剥離速度（引張速度）：300 mm/min の条件で、長さ方向に粘着シートから引き剥がした時の荷重を測定し、その際の最大荷重（測定初期のピークトップを除いた荷重の最大値）を求め、この最大荷重をテープ幅で除したものを粘着力（N/20 mm 幅）とした。なお、上記操作は、温度：23 ± 3 および湿度：65 ± 5 % RH の雰囲気下で行った。

40

【0078】

(2) 粘着シートを用いた場合における、被着体加工性の評価

(2-1) 被着体（被加工物）の準備

トルエン溶媒にチタン酸バリウム粉末 100 重量部、ポリビニルブチラール樹脂 30 重量部、フタル酸ビス（2-エチルヘキシル）3 重量部を加えてボールミル分散機で混合及び分散することにより誘電体のトルエン溶液を得た。この溶液を MRF38（三菱ポリエスチルフィルム株式会社製、シリコン離型剤処理面付きポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み 38 μm））のシリコン離型剤処理面に溶剤揮発後の厚みが 50 μm になるようアプリケーターを用いて塗布し、溶剤が揮発するよう乾燥した。得られたシートを厚みが 500 μm になるように積層して、被着体（被加工物；グリーンシート）を得た。

50

(2-2) チップ分離性の評価

上記被着体を粘着シートに貼着した後、紫外線（照射量 600 mJ / cm²）を照射して、粘着シート上に上記被着体を密着させた。

被着体を、0.8 mm × 0.4 mm のチップとなるように裁の目状に切断した。切断条件は下記のとおりである。

さらに、拡張装置（ヒューグルエレクトロニクス社製、型式 HS-1005；リングサイズ：5 インチウエハリング、突き上げ量：70 mm、ステージ温度：50°、突き上げ時間：20 秒）を用いて、粘着シートを引き延ばし、チップ同士の引き離しを試みた。

上記操作後に、チップ 500 個中、隣接するチップに付着したままのチップ数を測定した。

10

(2-3) 加熱剥離性の評価

上記 2-2 の評価と同様にして、粘着シート（20 mm × 20 mm）上に被着体を密着させた。このようにして得られた被着体付き粘着シートを、所定の発泡温度で加熱して、被着体の剥離性を評価した。表 1 中、加熱時間 1 分以内で被着体が剥離した場合を、加熱時間 1 分を超えて 5 分以内で剥離した場合を、剥離しなかった場合を × とする。

【0079】

(3) 弹性率

粘着シートを、ミクロトームにて厚み方向に切断し、粘着剤層の切断面についてナノインデンターで弾性率を測定した。粘着剤層表面から 3 μm 程度離れた切断面表面を測定対象とした。測定対象に探針（圧子）を押し当てることで得られる変位 荷重ヒステリシス曲線を、測定装置付帯のソフトウェア（triboscan）で数値処理することで弾性率を得た（10 回測定の平均値）。

20

ナノインデンター装置ならびに測定条件は下記のとおりである。

装置および測定条件

- ・装置：ナノインデンター；Hysitron Inc 社製 Tribometer

- ・測定方法：単一押し込み法

- ・測定温度：23

- ・押し込み速度：約 1000 nm / sec

- ・押し込み深さ：約 800 nm

30

- ・探針：ダイヤモンド製、Berkoovich 型（三角錐型）

【0080】

(4) モジュラス

粘着シートを測定試料とした。該測定試料を幅 10 mm、長さ 100 mm のサイズに切断し、恒温槽付き引張試験機（島津製作所社製、商品名「島津オートグラフ AG-120 kN」）にチャック間距離が 50 mm になるようにセットした。その後、試料を引張速度：50 mm/min. で長さ方向に引張り、25% 伸びた際の応力をモジュラス（N / 10 mm）とした。なお、上記操作は、温度：23 ± 3° および湿度：65 ± 5% RH の雰囲気下で行った。

40

【0081】

(5) 23 における破断伸度

粘着シートを測定試料とした。該測定試料を幅 10 mm、長さ 100 mm のサイズに切断し、恒温槽付き引張試験機（商品名「島津オートグラフ AG-120 kN」島津製作所社製）にチャック間距離が 50 mm になるようにセットした。その後、試料を引張速度：50 mm/min. で長さ方向に引張り、破断した際の伸度（%）を破断伸度とした。なお、上記操作は、温度：23 ± 3° および湿度：65 ± 5% RH の雰囲気下で行った。

【0082】

(6) 90 における破断伸度

試験温度を 90 ± 3° としたこと以外は、上記（5）と同様の方法で、伸長性基材の判断伸度を測定した。

50

【0083】

[製造例1] 伸長性基材1の製造

Tダイ成形機（プラコー社製、設定温度：230℃）を用いて、オレフィン系熱可塑性エラストマー（プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン成分86モル%/エチレン成分14%モル、三菱化学社製、商品名「ゼラス7053」）から伸縮性基材1（厚み：40μm）を作製した。なお、伸縮性基材1の一方の面にはコロナ処理を施した。

【0084】

[製造例2] 伸長性基材2の製造

Tダイ成形機（プラコー社製、設定温度：230℃）を用いて、オレフィン系熱可塑性エラストマー（プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン成分72.5モル%/エチレン成分17.5%モル、三菱化学社製、商品名「ゼラス5053」）から伸縮性基材2（厚み：45μm）を作製した。なお、伸縮性基材2の一方の面にはコロナ処理を施した。

10

【0085】

[製造例3] ポリマー1の製造

トルエン中に、ブチルアクリレート95部と、アクリル酸5部と、重合開始剤としての過酸化ベンゾイル0.3部とを加えた後、60℃で加熱して、アクリル系共重合体（ポリマー1）のトルエン溶液を得た。

【0086】

[製造例4] ポリマー2の製造

トルエン中に、ブチルアクリレート50部と、2-エチルヘキシルアクリレート60部と、2-ヒドロキシエチルアクリレート20部と、重合開始剤としての過酸化ベンゾイル（ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートの合計100部に対して0.3部）とを加えた後、60℃で加熱して共重合体溶液を得た。この共重合体溶液に、該溶液中の2-ヒドロキシエチルアクリレート由来の水酸基の50重量%に相当する量の2-イソシアナトエチルアクリレートを加えた後、加熱して、該2-ヒドロキシエチルアクリレート由来の水酸基に2-イソシアナトエチルメタクリレートを付加することにより、側鎖にメタクリレート基を有するアクリル系共重合体（ポリマー2）のトルエン溶液を得た。

20

【0087】

[製造例5] ポリマー3の製造

30

トルエン中に、メタクリレート50部と、2-エチルヘキシルアクリレート50部と、アクリル酸10部と、重合開始剤としての過酸化ベンゾイル0.3部とを加えた後、60℃で加熱して、アクリル系共重合体（ポリマー3）のトルエン溶液を得た。

【0088】

[製造例6] ポリマー4の製造

トルエン中に、2-エチルヘキシルアクリレート40部と、エチルアクリレート60部と、ヒドロキシエチルアクリレート3部と、重合開始剤としての過酸化ベンゾイル0.3部とを加えた後、60℃で加熱して、アクリル系共重合体（ポリマー4）のトルエン溶液を得た。

40

【0089】

[製造例7] ポリマー5の製造

トルエン中に、ブチルアクリレート100部と、アクリル酸2部と、アクリロニトリル5部と、重合開始剤としての過酸化ベンゾイル0.3部とを加えた後、60℃で加熱して、アクリル系共重合体（ポリマー5）のトルエン溶液を得た。

【0090】

[実施例1]

製造例1で調製したポリマー1のトルエン溶液（ポリマー1：100部）と、エポキシ系架橋剤（三菱ガス化学社製、商品名「テトラッドC」）0.5部と、粘着付与剤としてテルペンフェノール系樹脂（ヤスハラケミカル社製、商品名「YSポリスターU130」）30部と、熱膨張性微小球（松本油脂製薬社製、商品名「マツモトマイクロスフェアー

50

F - 30D」、発泡開始温度：70 ~ 80、最大膨張温度：110 ~ 120、平均粒径 10 μm ~ 18 μm) 40部と活性エネルギー線反応性オリゴマー(日本合成化学社製、商品名「紫光 7620EA」、ウレタンアクリレート系オリゴマー)25部と、エネルギー線重合開始剤(BASF ジャパン社製、商品名「イルガキュア 184」)6重量部とを混合して混合液を調製した。該混合液に、該混合液中の溶剤と同じ溶剤(トルエン)をさらに加えて塗布しやすい粘度にまで粘度調整を行った。この混合液を、シリコーン離型剤処理面付きポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み：50 μm)上に、溶剤揮発(乾燥)後の厚みが40 μmとなるようにアプリケーターを用いて塗布、乾燥して粘着剤層を形成し、該粘着剤層と上記伸長性基材1のコロナ処理面とを貼り合せて、粘着シートを得た。

10

得られた粘着シートを上記評価(1)~(6)に供した。結果を表1および表2に示す。

【0091】

[実施例2~6、比較例1~3]

表1および表2に示すポリマー(ポリマー2~5)、架橋剤、粘着付与樹脂、熱膨張性微小球、活性エネルギー線反応性オリゴマー、開始剤および基材を、表1および表2に示すように用いたこと以外は実施例1と同様にして、粘着シートを得た。得られた粘着シートを上記評価(1)~(6)に供した。結果を表1および表2に示す。

(架橋剤)

コロネートL：イソシアネート系架橋剤；日本ポリウレタン工業社製、商品名「コロネートL」

20

(粘着付与樹脂)

YSポリスターG125：テルペンフェノール系粘着付与樹脂；ヤスハラケミカル社製、商品名「YSポリスターG125」

YSポリスターS145：テルペンフェノール系粘着付与樹脂；ヤスハラケミカル社製、商品名「YSポリスターS145」

タマノル901：テルペンフェノール系粘着付与樹脂；荒川化学工業社製、商品名「タマノル901」

スミライトレジンPR51732：テルペンフェノール系粘着付与樹脂；住友ベークライト社製、商品名「スミライトレジンPR51732」

30

(熱膨張性微小球)

F - 50D：発泡開始温度：95 ~ 105、最大膨張温度：125 ~ 135、平均粒径 10 μm ~ 18 μm；松本油脂製薬社製、商品名「マツモトマイクロスフェアーF - 50D」

F - 48D：発泡開始温度：90 ~ 100、最大膨張温度：125 ~ 135、平均粒径 9 μm ~ 15 μm；松本油脂製薬社製、商品名「マツモトマイクロスフェアーF - 48D」

F - 35D：発泡開始温度：70 ~ 80、最大膨張温度：110 ~ 120、平均粒径 10 μm ~ 16 μm；松本油脂製薬社製、商品名「マツモトマイクロスフェアーF - 35D」

40

F - 30D：発泡開始温度：70 ~ 80、最大膨張温度：110 ~ 120、平均粒径 10 μm ~ 18 μm；松本油脂製薬社製、商品名「マツモトマイクロスフェアーF - 30D」

FN - 100SSD：発泡開始温度：120 ~ 130、最大膨張温度：145 ~ 155、平均粒径 6 μm ~ 11 μm；松本油脂製薬社製、商品名「マツモトマイクロスフェアーFN - 100SSD」

(活性エネルギー線反応性オリゴマー)

アロニックスM404：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート；東亜合成社製、商品名「アロニックスM404」

SR399：ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート；サートマー社

50

製、商品名「S R 3 9 9」

U V - 1 7 0 0 B : ウレタンアクリレート系オリゴマー ; 日本合成化学社製、商品名「紫光 U V - 1 7 0 0 B」

(開始剤)

イルガキュア651、イルガキュア369 : B A S F ジャパン社製

(基材)

ルミラーS10 : 非伸長性基材 ; P E T フィルム ; 厚み : 1 0 0 μm ; 東レ社製、商品名「ルミラーS10」

【0092】

【表1】

10

			実施例1	実施例2	実施例3
粘着剤層	組成	ポリマー	ポリマー1 (製造例3)	ポリマー2 (製造例4)	ポリマー3 (製造例5)
		ポリマー配合量 (重量部)	1 0 0	1 0 0	1 0 0
		架橋剤	テトラッドC	コロネートL	テトラッドC
		ポリマー1 0 0 重量部に対する架橋剤の配合割合 (重量部)	0. 5	0. 2	0. 1
		粘着付樹脂	Y S ポリスターG 1 2 5	タマノル9 0 1	Y S ポリスターS 1 4 5
		粘着付樹脂配合量 (重量部)	3 0	2 0	5 0
		粘着付樹脂の水酸基価	1 4 0	4 5	1 0 0
		活性エネルギー線反応性オリゴマー	U V - 7 6 2 0 E A	-	アロニックスM 4 0 4
		活性エネルギー線反応性オリゴマーの配合量 (重量部)	2 5	-	7 0
		U V 開始剤	イルガキュア1 8 4	イルガキュア6 5 1	イルガキュア3 6 9
	特性	U V 開始剤の配合量 (重量部)	6	2	5
		熱膨張性微小球	F - 3 0 D	F - 5 0 D	F - 4 8 D
		熱膨張性微小球の配合量 (重量部)	5 0	3 0	5 0
基材		弾性率 (M P a)	5 2	1 0 1	3 8 4
		厚み (μm)	4 0	3 5	2 5
		1 / 厚み (μm) × 弾性率 (M P a) ($\text{M P a} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	1. 3	2. 9	1 5
		種類	伸長性基材1 (製造例1)	伸長性基材2 (製造例2)	伸長性基材2 (製造例2)
		厚み (μm)	4 0	4 5	4 5
		25%モジュラス (N/10mm)	8. 9	7. 8	8. 2
		2 3 °C 破断伸度 (%)	6 7 0	7 6 0	7 4 2
粘着剤層	組成	9 0 °C 破断伸度 (%)	1 0 5 0	1 1 2 4	1 0 9 2
		粘着力 (N/2 0 mm)	1. 9 6	1. 2 4	0. 8
		チップ分離性評価 (付着チップ個数)	(個)	0	0
		加熱剥離性評価		○	○
			実施例4	実施例5	実施例6
		ポリマー	ポリマー3 (製造例5)	ポリマー3 (製造例5)	ポリマー4 (製造例6)
		ポリマー配合量 (重量部)	1 0 0	1 0 0	1 0 0
基材	特性	架橋剤	テトラッドC	テトラッドC	コロネートL
		ポリマー1 0 0 重量部に対する架橋剤の配合割合 (重量部)	0. 8	0. 6	3
		粘着付樹脂	Y S ポリスターG 1 2 5	タマノル9 0 1	スミライトレジンP R 5 1 7 3 2
		粘着付樹脂配合量 (重量部)	3 0	5 0	2
		粘着付樹脂の水酸基価	1 4 0	4 5	4 5
		活性エネルギー線反応性オリゴマー	-	S R 3 9 9	U V - 1 7 0 0 B
		活性エネルギー線反応性オリゴマーの配合量 (重量部)	-	7 0	3 0
		U V 開始剤	-	イルガキュア1 8 4	-
		U V 開始剤の配合量 (重量部)	-	6	-
		熱膨張性微小球	F - 4 8 D	F N - 1 0 0 S S D	F - 3 5 D
		熱膨張性微小球の配合量 (重量部)	6 0	5 0	2 5
	特性	弾性率 (M P a)	2. 1 4	3 2 8	6 1
		厚み (μm)	4 0	2 5	3 0
		1 / 厚み (μm) × 弾性率 (M P a) ($\text{M P a} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	0. 0 5	1 3	2. 0
基材		種類	伸長性基材1 (製造例1)	伸長性基材2 (製造例2)	伸長性基材1 (製造例1)
		厚み (μm)	4 0	4 5	4 0
		25%モジュラス (N/10mm)	8. 4	9. 3	8. 4
		2 3 °C 破断伸度 (%)	7 1 2	5 5 1	5 9 8
		9 0 °C 破断伸度 (%)	1 0 5 2	7 1 2	7 3 4
		粘着力 (N/2 0 mm)	7. 4	5. 4	0. 1
		チップ分離性評価 (付着チップ個数)	(個)	0	0
		加熱剥離性評価		○	○

20

30

40

【0093】

【表2】

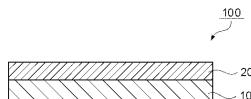
			比較例1	比較例2	比較例3	
粘着剤層	組成	ポリマー	ポリマー4(製造例6)	ポリマー1(製造例3)	ポリマー5(製造例7)	
		ポリマー配合量 (重量部)	100	100	100	
		架橋剤	コロネットL	テトラッドC	コロネットL	
		ポリマー100重量部に対する架橋剤の配合割合 (重量部)	2	0.5	5	
		粘着付樹脂	タマノル901	YSポリスターS145	-	
		粘着付樹脂配合量 (重量部)	10	30	-	
		粘着付樹脂の水酸基価	4.5	100	-	
		活性エネルギー線反応性オリゴマー	-	UV-7620EA	SR399	
		活性エネルギー線反応性オリゴマーの配合量 (重量部)	-	25	80	
		UV開始剤 (重量部)	-	イルガキュア184	イルガキュア184	
特性		熱膨張性微小球	F-30D	F-30D	F-30D	
		熱膨張性微小球の配合量 (重量部)	25	50	60	
		弾性率 (MPa)	1.62	52	465	
		厚み (μm)	40	40	30	
基材		1/厚み(μm) × 弹性率(MPa)	(MPa · μm ⁻¹)	0.04	1.3	
		種類		伸長性基材1(製造例1)	伸長性基材1(製造例1)	
		厚み (μm)		40	100	
		25%モジュラス (N/10mm)		8.9	32	
		23°C破断伸度 (%)		68.2	214	
		90°C破断伸度 (%)		82.1	253	
		粘着力 (N/20mm)		2.23	1.53	
チップ分離性評価(付着チップ個数)			(個)	6	4	
加熱剥離性評価				○	○	
					×	

【符号の説明】

【0094】

- 10 伸長性基材
20 粘着剤層
100 粘着シート

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 2 B 27/20 (2006.01) B 3 2 B 27/20 Z
B 3 2 B 27/30 (2006.01) B 3 2 B 27/30 A

(72)発明者 福原 淳仁
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
(72)発明者 西尾 昭徳
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
(72)発明者 有満 幸生
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

審査官 上坊寺 宏枝

(56)参考文献 特開2000-169808 (JP, A)
特開2016-065209 (JP, A)
特開2007-231187 (JP, A)
特開2015-185691 (JP, A)
特開2016-108353 (JP, A)
特開2013-155295 (JP, A)
特開昭63-17981 (JP, A)
国際公開第2014/142194 (WO, A1)
特開2003-292916 (JP, A)
特許第4151850 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0