

(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
2020年3月12日(12.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/049985 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 7/38 (2018.01) *C09J 125/08* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *C09J 201/00* (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/032257

(22) 国際出願日: 2019年8月19日(19.08.2019)

(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 2018-166993 2018年9月6日(06.09.2018) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (**NITTO DENKO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 上野 周作 (**UENO Shusaku**); 〒5678680 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 Osaka (JP). 由藤 拓三 (**YUTOU**

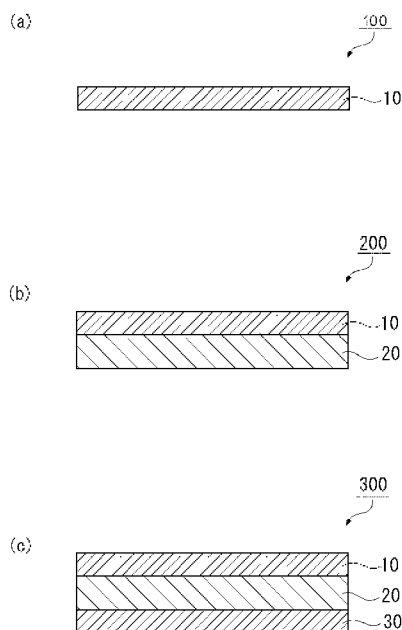
Takumi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 平山 高正 (**HIRAYAMA Takamasa**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 粉井 孝文 (**MOMII Takafumi**); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 4 番 4 号 アクア堂島東館 7 階 Osaka (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, 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,

(54) Title: ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着シート



(57) Abstract: Provided is an adhesive sheet that can be used to grind a hard and brittle substrate during backgrinding of the hard and brittle substrate and that makes it possible to reduce pollution and achieve excellent grinding precision, productivity, and fixation. This adhesive sheet comprises an adhesive layer. The adhesive layer includes: an adhesive that includes a base polymer; and a foaming agent that has a foaming temperature of at least 90 ° C. The shear adhesive strength of the adhesive sheet when a silicon chip has been stuck to an adhesive surface thereof is at least 1.0 MPa at 25 ° C and at least 0.2 MPa at 80°C.

(57) 要約: 硬脆基板のバックグラインド工程において硬脆基板の研削に用いられ得る粘着シートであって、研削精度、低汚染性、生産性、および固定性のいずれにも優れる粘着シートを提供する。本発明の粘着シートは、粘着剤層を備える、粘着シートであって、該粘着剤層が、ベースポリマーを含む粘着剤と、発泡温度が90℃以上である発泡剤とを含み、該粘着シートの粘着面をシリコンチップに貼着した場合のせん断接着強度が、25℃の環境温度下において、1.0MPa以上であり、かつ、80℃の環境温度下において、0.2MPa以上である。

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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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] 近年、白色LED用基板、SOS (Silicon on Sapphire) 等の電子デバイスやスマートフォンや時計のカバーガラス等に用いられているサファイア基板、パワー半導体用基板として期待される炭化ケイ素基板、窒化ガリウム基板、酸化ガリウム基板、ダイヤモンド基板、パワー半導体用の放熱回路基板材料として用いられる窒化ケイ素基板、窒化アルミナ基板、ガラスやレンズの水晶振動子等に用いられる石英基板等の硬くて脆いセラミック基板(以下、総称して硬脆基板という)を精度よく製造するニーズが高まっている。このような基板を製造する工程の代表例としては、所望の厚さにまで基板(ウエハ)の裏面を研削するバックグラインド工程が行われ、当該工程においては、基板を固定するために、ワックスまたは粘着シート(バックグラインドテープ)が用いられている。

[0003] 上記のような基板(硬脆基板)は高硬度であり、高硬度な硬脆基板を研削する場合には、ダイヤモンド等を材質とする固定砥粒または遊離砥粒を高荷重で被研削体(硬脆基板)に押しつけながらグラインダーを回転させ、当該被研削体を薄化する必要がある。従来、このような工程においては、研削性に優れる固定材としてワックスが多用されている。しかしながら、ワックスを用いた場合には、研削後のワックス除去に大量の溶剤を使用した洗浄工程を行う必要があり、汚染性および生産性の問題がある。

[0004] 汚染性・生産性の問題を解決し得る方法としては、粘着シートにより被研削体を固定する方法が知られており、比較的研削加工が容易なシリコン基板(ウエハ)のバックグラインド工程においては、粘着シートが実用に供されている(例えば、特許文献1)。しかしながら、硬脆基板のバックグライン

ド工程においては、上記のように、高荷重で研削を行うことから、被研削体（硬脆基板）と砥石との間に極めて大きな摩擦抵抗が生じ、その結果、摩擦熱により粘着シートの粘着力が低下し、被研削体（硬脆基板）を十分に固定できないという問題が生じる。一方、高温下で強い粘着性を示す粘着シートを用いると、重剥離化したり、糊残りが発生したり、また、糊残り汚染された被研削体（硬脆基板）を洗浄する必要性が生じたりする等の問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-151163号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は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、硬脆基板のバックグラインド工程において硬脆基板の研削に用いられ得る粘着シートであって、研削精度、低汚染性、生産性、および固定性のいずれにも優れ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

[0007] 本発明の粘着シートは、粘着剤層を備える、粘着シートであって、該粘着剤層が、ベースポリマーを含む粘着剤と、発泡温度が90℃以上である発泡剤とを含み、該粘着シートの粘着面をシリコンチップに貼着した場合のせん断接着強度が、25℃の環境温度下において、1.0MPa以上であり、かつ、80℃の環境温度下において、0.2MPa以上である。

1つの実施形態においては、上記粘着剤層の25℃における押し込み硬度Hが、10MPa～1GPaである。

1つの実施形態においては、上記粘着剤に含まれるベースポリマーが、熱可塑性エラストマーである。

1つの実施形態においては、上記熱可塑性エラストマーが、スチレン系エラストマーである。

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。

1つの実施形態においては、上記粘着付与樹脂の含有量が、前記ベースポリマー100重量部に対して、20重量部～350重量部である。

1つの実施形態においては、上記粘着剤が、界面活性剤をさらに含む。

1つの実施形態においては、上記界面活性剤の含有量が、前記ベースポリマー100重量部に対して、0.001重量部～15重量部である。

1つの実施形態においては、上記発泡剤が、熱膨張性微小球である。

1つの実施形態においては、上記熱膨張性微小球の含有量が、前記ベースポリマー100重量部に対して、20重量部～210重量部である。

1つの実施形態においては、上記粘着シートは、上記粘着剤層の少なくとも片側に配置された基材をさらに備える。

1つの実施形態においては、上記粘着シートは、上記粘着剤層の少なくとも片側に配置された別の粘着剤層をさらに備える、請求項1から11のいずれかに記載の粘着シート。

1つの実施形態においては、上記基材が、上記粘着剤層と、上記別の粘着剤層との間に配置されている。

1つの実施形態においては、上記粘着シートは、半導体製造工程における基板加工時の仮固定材として用いられる。

本発明の別の局面によれば、基板の研削方法が提供される。この基板の研削方法は、粘着剤層を備える粘着シートの該粘着剤層上に基板を載置し、固定した後、該基板の粘着剤層側とは反対側の面を研削することを含み、該粘着剤層が、ベースポリマーを含む粘着剤と、発泡温度が90℃以上である発泡剤とを含み、該粘着シートの粘着面をシリコンチップに貼着した場合のせん断接着強度が、25℃の環境温度下において、1.0MPa以上であり、かつ、80℃の環境温度下において、0.2MPa以上である。

本発明のさらに別の局面によれば、チップの製造法が提供される。このチップの製造方法は、粘着剤層を備える粘着シートの該粘着剤層上に基板を載置し、固定した後、該基板の粘着剤層側とは反対側の面を研削する研削工程

を含み、該粘着剤層が、ベースポリマーを含む粘着剤と、発泡温度が90℃以上である発泡剤とを含み、該粘着シートの粘着面をシリコンチップに貼着した場合のせん断接着強度が、25℃の環境温度下において、1.0MPa以上であり、かつ、80℃の環境温度下において、0.2MPa以上である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、硬脆基板のバックグラインド工程において硬脆基板の研削に用いられ得る粘着シートであって、研削精度、低汚染性、生産性、および固定性のいずれにも優れる粘着シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] (a)、(b) および (c) は、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

[0010] A. 粘着シートの概要

図1 (a) は、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。粘着シート100は、粘着剤層10を備える。本発明の粘着シートは、粘着剤層10のみから構成されていてもよく、該粘着剤層の他に任意の適切な層をさらに備えていてもよい。

[0011] 図1 (b) は、本発明の別の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200は、粘着剤層10と粘着剤層10の少なくとも片側に配置された基材20とを備える。図1 (c) は、本発明のさらに別の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300は、粘着剤層10と、粘着剤層10の少なくとも片側に配置された別の粘着剤層30とを備える。図示例のように粘着剤層10と別の粘着剤層30との間に基材20を配置してもよく、図示していないが、基材を省略して、粘着剤層と別の粘着剤層とから粘着シートを構成してもよい。また、図示していないが、上記粘着シートは、粘着剤層以外の層として、上記粘着シートに弾性を付与しうる弾性層（後述E項）、粘着剤層上に剥離可能に配置されたセパレータ（後述

F項)等をさらに備え得る。

- [0012] 本発明の粘着シートに備えられる粘着剤層は、ベースポリマーを含む粘着剤と発泡剤（好ましくは熱膨張性微小球；詳細は後述）とを含む。該発泡剤は、所定温度（発泡開始温度：90℃以上）で発泡し得る。このような発泡剤を含む粘着剤層は、加熱によって発泡剤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、バックグラインド工程時、被研削体の固定用シートとして用いた場合、研削時には必要な粘着性が発現され、研削後に被研削体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。
- [0013] 本発明の粘着シートの粘着面をシリコンチップに貼着した場合のせん断接着強度は、25℃の環境温度下において、1.0MPa以上であり、好ましくは1.5MPa以上であり、より好ましくは2.0MPa以上であり、さらに好ましくは2.3MPa以上であり、特に好ましくは3MPa以上である。25℃環境温度化における上記せん断接着強度は、高いほど好ましいが、その上限は、例えば、8MPaである。本明細書において、せん断接着強度は、粘着剤層表面を貼着面として、ヒートプレス機によって100℃、0.1MPaの貼り合わせ条件で1分間熱圧着してシリコンチップを固定し、Nordson社製dage4000を用い、貼り付け面からの高さ50μm位置に測定端子をセットし、せん断速度500μm/sec.でチップと水平方向に外力を印加することで得られる荷重-変位曲線から、最大破壊荷重を読み取ることで測定することができる。なお、対象となるサンプルが片面テープの場合、基材の背面（粘着剤層とは反対側の面）を日東電工社製の両面テープNO.585で所定の土台に貼り付けて固定して、上記測定を行う。
- [0014] 本発明の粘着シートの粘着面をシリコンチップに貼着した場合のせん断接着強度は、80℃の環境温度下において、0.2MPa以上であり、好ましくは0.3MPa以上であり、より好ましくは0.4MPa以上であり、さらに好ましくは0.5MPa以上であり、特に好ましくは0.7MPa以上

である。80℃環境温度下における上記せん断接着強度の上限は、例えば、5MPaである。本明細書において、80℃の環境温度下における上記せん断接着強度とは、シリコンチップに粘着シートを貼着して構成された評価サンプルを80℃の環境下に5分放置した後に、上記の方法により測定されたせん断接着強度である。

[0015] 本発明においては、せん断接着強度を上記範囲とすることにより、高荷重で摩擦されて高温化する被着体の固定に好適な粘着シートを得ることができる。また、粘着剤層に所定温度以上で発泡し得る発泡剤を含有させることにより、固定が要される場面では上記のような高いせん断接着強度を発現しつつも、被着体の剥離が要される場面においては、加熱により、被着体を容易に剥離することが可能な粘着シートを得ることができる。本発明の粘着シートは、半導体製造工程における基板加工時の（例えば硬脆基板を研削する際の）仮固定材として、好適に用いられる。より具体的には、本発明の粘着シートは、硬脆基板のバックグランド工程において、当該硬脆基板の仮固定材として用いられ得る。1つの実施形態においては、硬脆基板としてサファイアウエハが用いられる。本発明の粘着シートをバックグランド工程に用いれば、硬脆基板が研削時の摩擦により高温化した場合においても、剥がれ・浮き等の不具合を防止して研削精度よくバックグランドを行うことが可能となる。また、バックグランド後には、粘着シートを所定温度以上（例えば、発泡剤の発泡開始温度+10℃～40℃）に加熱することにより、硬脆基板を粘着シートから容易に剥離することができる。その後の硬脆基板は、清浄性が高く、ワックスを用いてバックグランドを行う際に必要となる洗浄工程を省略することが可能となるか、洗浄工程を要する場合にも溶剤使用量を顕著に低減することができる。なお、粘着シートのせん断接着強度は、粘着剤層に含まれる粘着剤の種類、粘着剤を構成するベースポリマーの構造、粘着剤に添加される添加剤の種類・量等により、調整することができる。

[0016] 本発明の粘着シートは、被加工物に貼着されたまま、バックグランド工

程、樹脂封止工程、蒸着、スパッタリングなどの基板（ウエハ）裏面（研削面）の処理工程、ダイシング工程、ブレイキング工程の単一工程またはその組み合わせ工程に供されてもよい。

[0017] 上記粘着シートは、発泡剤を発泡させた後のシリコンチップに対するせん断接着強度が、0.2 MPa以下であることが好ましく、0.1 MPa以下であることがさらに好ましい。発泡剤を発泡させた後のせん断接着強度は、加熱後の測定サンプルを常温（25℃に）戻した後に測定され得る。

[0018] 本発明の粘着シートの厚さは、好ましくは5 μm～500 μmであり、より好ましくは10 μm～300 μmであり、さらに好ましくは15 μm～300 μmである。

[0019] 本発明の別の局面によれば、上記粘着シートを用いた基板の研削方法が提供される。この方法は、例えば、粘着シートの上記粘着剤層上に基板を載置し、固定した後、当該基板の粘着剤層側とは反対側の面を研削することを含む。基板の研削は、任意の適切な方法が採用され得る。当該研削は、例えば、基板を所望の厚みとする目的で行われ得る。1つの実施形態においては、基板として、円形またはオリフラ形状のウエハが用いられ得る。また、上記基板としては、例えば、サファイア基板（サファイアウエハ）等の硬脆基板（ウエハ）が用いられ得る。

[0020] 本発明のさらに別の局面によれば、上記粘着シートを用いたチップの製造方法が提供される。この製造方法は、例えば、粘着シートの上記粘着剤層上に基板を載置し、固定した後、当該基板の粘着剤層側とは反対側の面を研削する研削工程を含む。基板としては、例えば、円形またはオリフラ形状のウエハが用いられ得る。また、上記製造方法は、研削工程の他に任意の適切な工程を含み得る。例えば、基板（ウエハ）を切断するダイシング工程、ダイシング後に被切断体を分割してチップ化するブレイキング工程、蒸着、スパッタリング等のチップ裏面（研削面）の処理工程、チップを封止樹脂する封止工程等を含み得る。上記チップとしては、例えば、サファイアウエハ等の硬脆ウエハを支持体とするLEDチップ等が挙げられる。

[0021] 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、発泡剤とを含む。

[0022] 上記粘着剤層の25℃における押し込み硬度Hは、好ましくは10MPa～1GPaであり、より好ましくは12MPa～0.8GPaであり、さらに好ましくは15MPa～0.4GPaである。このような範囲であれば、優れた研削精度でバックグラインドを行うことを可能とする粘着シートを得ることができる。また、上記粘着剤層の80℃における押し込み硬度Hは、好ましくは0.03MPa～50MPaであり、より好ましくは0.05MPa～40MPaであり、さらに好ましくは0.1MPa～30MPaである。このような範囲であれば、優れた研削精度で硬脆基板（例えば、サファイアウエハ）のバックグラインドを行うことを可能とする粘着シートを得ることができる。押し込み硬度Hは、ダイヤモンド製のBerkovich型（三角錐型）探針を粘着剤層の表面（発泡剤が存在しない箇所）に垂直に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(triboscanner)で数値処理することで得られる。本明細書において、押し込み硬度Hとは、ナノインデント（Hysitron Inc社製Triboindenter TI-950）を用いて、所定温度（25℃、80℃）における単一押し込み法により、押し込み速度約500nm/sec、押し込み深さ約3000nmの測定条件で、測定された押し込み硬度Hである。なお、粘着剤層の押し込み硬度Hは、粘着剤層に含まれる粘着剤の種類、粘着剤を構成するベースポリマーの構造、粘着剤に添加される添加剤の種類・量等により、調整することができる。

[0023] 上記粘着剤層の厚さは、好ましくは5μm～300μmであり、より好ましくは15μm～250μmであり、さらに好ましくは20μm～100μmであり、特に好ましくは20μm～70μmである。

[0024] 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。上記粘着剤としては、例えば

、熱可塑性エラストマー、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ビニルアルキルエーテル系樹脂、ポリステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ウレタン系樹脂、フッ素化樹脂等をベースポリマー（粘着性樹脂）として含む粘着剤が挙げられる。好ましくは、上記粘着剤は、ベースポリマーとして熱可塑性樹脂を含む。好ましくは、ベースポリマーとして熱可塑性エラストマーを含む粘着剤が用いられる。熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系エラストマーが好ましく用いられる。例えば、スチレン系エラストマーを用いれば、スチレンユニット比率の調整により、上記せん断接着強度および押し込み硬度Hを容易に制御することができる。

[0025] スチレン系エラストマーとしては、スチレン・ブタジエン共重合体（S B）、スチレン・イソプレン共重合体（S I）、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体（S I S）、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体（S B S）、スチレン・イソブチレン・スチレン共重合体（S I B S）、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体（S E B S）、スチレン・エチレン・プロピレンブロック共重合体（S E P）、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体（S E P S）、これらの変性体等が挙げられる。なかでも好ましくは、S E B S、S B S、S I S、S I B Sである。これらの共重合体は、ブロック共重合体であることが好ましい。

[0026] 上記スチレン系エラストマー中、スチレン由来の構成単位の含有割合は、スチレン系エラストマー100重量部に対して、好ましくは10重量部～75重量部であり、より好ましくは20重量部～70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。このような範囲であれば、適度な弾性を有し、かつ、粘着性に優れた粘着剤層を形成して、優れた研削精度でバックグラインドを行うことを可能とする粘着シートを得ることができる。また、発泡剤の発泡開始温度以上に加熱した場合には、適度に軟化して発泡剤の膨張を阻害せず、優れた剥離性を発現し得る粘着シートを得ることができる。

- [0027] 1つの実施形態においては、上記スチレン系エラストマーとして、酸変性されたスチレン系エラストマー（好ましくは、酸変性されたSEBS、SBS、SISまたはSIBS）が用いられる。上記酸変性に用いる酸としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられ、好ましくはマレイン酸変性である。酸変性されたスチレン系エラストマーを用いることにより、架橋剤（例えばエポキシ系架橋剤）を併用することで、分子量を調整、または架橋構造を形成することができ、発泡開始温度以上の高温領域での粘着剤の弾性率を容易に制御することができる。酸変性されたスチレン系エラストマーの酸価は、好ましくは $5\text{ mg (CH}_3\text{ONa) / g}$ 以上であり、より好ましくは $7\text{ mg (CH}_3\text{ONa) / g}$ 以上であり、さらに好ましくは $7\text{ mg (CH}_3\text{ONa) / g} \sim 25\text{ (CH}_3\text{ONa) / g}$ である。なお、ここでの酸価は、ベースポリマー1gを中和するナトリウムメトキシド（ CH_3ONa ）の重量（mg）を意味する。また、ベースポリマーの酸価は、JIS K0070:1992に準じて測定することが出来る。
- [0028] 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、粘着付与樹脂、可塑剤、顔料、染料、充填剤、老化防止剤、導電材、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、架橋剤等が挙げられる。該粘着剤の強接着性と剥離性を適切に制御するには、特に架橋剤、例えばエポキシ系架橋剤を含むことが好ましい。
- [0029] 1つの実施形態においては、上記粘着剤は粘着付与樹脂を含む。特に、粘着剤がスチレン系エラストマーを含む場合、当該エラストマーと粘着付与樹脂とを併用することが好ましい。粘着付与樹脂を併用することにより、粘着性に優れる粘着剤層を形成することができる。
- [0030] 上記粘着付与樹脂としては、本発明の効果が得られる限り、任意の適切な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（例えば、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（例えば、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（例えば、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（例えば、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（例えば、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、テルペン系粘着付与樹脂、ロジン系粘着付与樹脂または炭化水素系粘着付与樹脂（好ましくは脂肪族飽和炭化水素樹脂）である。粘着付与樹脂は、単独で、または２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0031] 上記粘着付与樹脂の含有量は、ベースポリマー１００重量部に対して、好ましくは２０重量部～３５０重量部であり、より好ましくは１０重量部～３００重量部である。このような範囲であれば、粘着性に優れる粘着剤層を形成することができる。粘着付与樹脂の含有量が多すぎる場合、粘着剤層が脆くなるおそれがある。

[0032] １つの実施形態においては、上記粘着剤は、界面活性剤を含む。界面活性剤を含む粘着剤を用いれば、粘着剤層中、加熱による界面活性剤の偏析により軽剥離層が形成され、剥離性に優れる粘着シートを得ることができる。本発明の粘着シートにおいては、８０℃における粘着性が高くなるように構成されているため、発泡剤の発泡開始温度付近でも若干の粘着性が残存する場合があるが、界面活性剤を添加することにより、剥離性に顕著に優れる粘着シートを得ることができる。

[0033] 上記界面活性剤としては、本発明の効果が得られる限り、任意の適切な界面活性剤が用いられ得る。上記界面活性剤としては、例えば、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤や両イオン性界面

活性剤などが挙げられる。なかでも好ましくは、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤が用いられ、より好ましくはノニオン性界面活性剤、または、カチオン性界面活性剤が用いられる。上記界面活性剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0034] 上記ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等の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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレングリセリルエーテル脂肪酸エステル；ポリオキシエレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマー；カプリル酸エチル、カプリン酸エチル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸メチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、ベヘニン酸メチル、ラウリル酸ブチル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル等の飽和脂肪酸エステル；ラウリル酸アミド、パルチミン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の脂肪酸アミド等が挙げられる。

[0035] 1つの実施形態においては、界面活性剤（ノニオン性界面活性剤）として、リン酸エステル化合物が用いられる。リン酸エステル化合物としては、例えば、イソプロピルリン酸及びラウリルリン酸等のアルキルリン酸；リオキシアリレンアルキルエーテルリン酸；これらの塩等が挙げられる。なかでも好ましくは、ポリオキシアリレンアルキルエーテルリン酸である。

[0036] リン酸エステル系化合物が塩である場合における塩を構成する対イオンとしては、例えば、アルカリ金属、アンモニウム、有機アンモニウムのカチオン等が挙げられる。アルカリ金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。有機アンモニウムとしては、例えば、メチルア

ミン、エチルアミン等のアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン等が挙げられる。

[0037] ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸としては、例えば、キシアルキレンアルキルエーテルリン酸としては、例えば、ポリオキシエチレンカルプリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンデシルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンミリスチルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンペンタデシルエーテルリン酸、及びポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸等が挙げられる。ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸が塩である場合、塩を構成する対イオンとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、バリウム、トリエタノールアミン等が好ましく選択される。

[0038] ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸のエチレンオキシドの付加モル数は、好ましくは1～20であり、より好ましくは1～10であり、さらに好ましくは1～6であり、特に好ましくは1～4であり、最も好ましくは2～4である。

[0039] 上記アニオン性界面活性剤としては、ラウリル硫酸塩、オクタデシル硫酸塩等のアルキル硫酸塩；脂肪酸塩；ノニルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；ドデシルナフタレンスルホン酸塩等のナフタレンスルホン酸塩；ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸塩等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩；ポリオキシエチレンオクタデシルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩；ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル硫酸塩等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩；ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸塩；ラウリルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸塩、ジオクチルスルホコハク酸塩（ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）等のスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸

塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩；等が挙げられる。アニオン性界面活性剤が塩を形成している場合、該塩は、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等の金属塩（好ましくは一価金属の塩）、アンモニウム塩、アミン塩等であり得る。

[0040] 上記カチオン性界面活性剤としては、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化牛脂アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジオクチルジメチルアンモニウム、塩化ジ（P O E）オレイルメチルアンモニウム（2 E O）、塩化ベンザルコニウム、塩化アルキルベンザルコニウム，塩化アルキルジメチルベンザルコニウム，塩化ベンゼトニウム，塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、ラノリン誘導四級アンモニウム塩、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、塩化ベヘニン酸アミドプロピルジメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、塩化ステアロイルコラミノホルミルメチルピリジニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化トール油アルキルベンジルヒドロキシエチルイミダゾリニウム、ベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0041] 上記界面活性剤として、市販品を用いてもよい。市販品の界面活性剤としては、例えば、東邦化学工業社製の商品名「フォスファノール R L 2 1 0」等のリン酸エステル系界面活性剤；花王社製の商品名「エキセパール I P P」、東京化成工業社製のパルチミン酸メチル等の脂肪酸エステル系界面活性剤；東京化成工業社製のステアリン酸アミド、ラウリル酸アミド等の脂肪酸アミド系界面活性剤；東邦化学工業社製の商品名「カチナール M A P S」等の脂肪酸アミノアルキルアミド系界面活性剤；東邦化学工業社製の商品名「カチナール S T C - 7 0 E T」等の塩化トリメチルアンモニウム系界面活性剤；三洋化成社製の商品名「カチオン S」等の塩化ジメチルベンジルアンモ

ニウム系界面活性剤；三洋化成工業社製の商品名「DSA」、「PDSDA-D A」等のコハク酸無水物系界面活性剤；三洋化成工業社製の商品名「サンセパラ100」等のスルホコハク酸ナトリウム系界面活性剤等が挙げられる。

- [0042] 1つの実施形態においては、上記界面活性剤は、疎水基としてアルキル基を有する。好ましくは、炭素数が5～20（より好ましくは8～18、さらに好ましくは10～18）の直鎖状または分岐状の（好ましくは直鎖状の）アルキル基を有する界面活性剤が用いられる。このような界面活性剤を用いれば、常温での粘着性を損なうことなく、高温下において、優れた剥離性を発揮し得る粘着シートを得ることができる。
- [0043] 上記界面活性剤の含有量は、ベースポリマー100重量部に対して、好ましくは0.001重量部～15重量部であり、より好ましくは0.01重量部～10重量部であり、さらに好ましくは0.1重量部～8重量部であり、特に好ましくは1重量部～5重量部である。このような範囲であれば、高温下においても、優れた剥離性を発揮し得る粘着シートを得ることができる。
- [0044] 上記界面活性剤の分子量は、好ましくは800以下であり、より好ましくは600以下であり、さらに好ましくは500以下である。界面活性剤の分子量の下限は、例えば、150である。このような範囲であれば、高温下においても、優れた剥離性を発揮し得る粘着シートを得ることができる。
- [0045] 1つの実施形態においては、上記粘着剤は、架橋剤を含む。架橋剤を含有すれば、粘着剤層の凝集力を調整することができ、常温下での優れた接着性を有しつつも、高温下での剥離性に優れる粘着シート得ることができる。
- [0046] 上記架橋剤としては、本発明の効果が得られる限りにおいて、任意の適切な架橋剤が用いられ得る。上記架橋剤としては、例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、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る。なかでも好ましくは、エポキシ系

架橋剤である。

[0047] 上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(三菱ガス化学社製、商品名「テトラッドC」)、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(共栄社化学社製、商品名「エポライト1600」)、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(共栄社化学社製、商品名「エポライト1500NP」)、エチレングリコールジグリシジルエーテル(共栄社化学社製、商品名「エポライト40E」)、プロピレングリコールジグリシジルエーテル(共栄社化学社製、商品名「エポライト70P」)、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(日本油脂社製、商品名「エピオールE-400」)、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(日本油脂社製、商品名「エピオールP-200」)、ソルビトールポリグリシジルエーテル(ナガセケムテックス社製、商品名「デナコール EX-611」)、グリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセケムテックス社製、商品名「デナコール EX-314」)、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(ナガセケムテックス社製、商品名「デナコール EX-512」)、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、分子内にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ系樹脂等が挙げられる。エポキシ系架橋剤の含有量は、所望とする粘着力、粘着剤層の弾性等に応じて、任意の適切な量に設定され得、ベースポリマー100重量部に対して、代表的には0.01重量部~10重量部であり、より好ましくは0.03重量部~5重量部である。

[0048] B-2. 発泡剤

上記粘着剤層は、発泡剤をさらに含む。発泡剤は、加熱により発泡し得る

添加剤である。発泡剤としては、本発明の効果が得られる限り、任意の適切な発泡剤が用いられる。代表的には、上記発泡剤として、熱膨張性微小球が用いられ得る。熱膨張性微小球を含む粘着剤層を備える粘着シートは、加熱されることにより、該熱膨張性微小球が膨張または発泡して粘着面に凹凸が生じ、その結果、粘着力が低下または消失する。このような粘着シートは、加熱することにより容易に剥離することができる。

[0049] 上記発泡剤の発泡開始温度は、90℃以上であり、好ましくは90℃～260℃であり、より好ましくは100℃～220℃である。発泡開始温度がこのような範囲の発泡剤（好ましくは、熱膨張性微小球）を用いれば、硬脆基板（例えば、サファイアウエハ）をバックグランドする際に、バックグランド中においては優れた粘着性を有し、バックグランド後においては加熱による優れた剥離性を発現し得る粘着シートを得ることができる。本明細書において、発泡開始温度は、例えば、粘着剤層の粘着力が、当該粘着剤層の常態粘着力（23℃におけるPETフィルムに対する粘着力）に対して10%以下になる最低温度に相当する。このときの粘着力とは、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。また、発泡開始温度（および加熱後の測定サンプル）における粘着力は、測定サンプルを常温（23℃）に戻した後に測定される。なお、発泡剤が、熱膨張性微小球である場合、当該熱膨張性微小球が膨張しはじめる温度が発泡開始温度に相当する。

[0050] 上記熱膨張性微小球としては、上記発泡開始温度で発泡し得る限り、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、弾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。

[0051] 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。

[0052] 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、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリル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、 β -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、 α -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ーアクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチルーアクリロニトリルーメタクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルーメタクリロニトリルーイタコン酸共重合体等が挙げられる。

[0053] 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спанセル」（グレード：053-40、031-40、920-40、909-80、9

30-120)、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。

[0054] 25℃の環境温度下、上記熱膨張性微小球を発泡させる前における、該熱膨張性微小球の平均粒子径は、好ましくは50μm以下であり、より好ましくは1μm~50μmであり、さらに好ましくは3μm~35μmであり、特に好ましくは5μm~35μmである。平均粒子径が50μm以下の熱膨張性微小球を用いることにより、該熱膨張性微小球の発泡前(すなわち、粘着剤層が粘着性を要する状況)において、該熱膨張性微小球の影響が粘着剤層表面に生じ難く、被着体への密着性が高く優れた粘着性を有する粘着シートを得ることができる。上記範囲内において、熱膨張性微小球の平均粒子径が大きいほど、加熱時により膨張するため好ましく、平均粒子径が上記範囲である熱膨張性微小球を用いれば、剥離性に優れた粘着シートを得ることができる。上記熱膨張性微小球の平均粒子径は、例えば、該熱膨張性微小球を重合する際の条件(例えば、重合時の攪拌翼回転数、重合温度)により制御することができる。また、市販の熱膨張性微小球を用いる場合には、メッシュ処理、フィルター処理、遠心分離処理等の分級処理により、制御することができる。なお、本明細書において、平均粒子径は、用いる熱膨張性微小球、あるいは、加熱前の粘着剤層から取り出した熱膨張性微小球を、光学顕微鏡または電子顕微鏡を用いて、観察することにより測定することもできる。また、平均粒子径は、レーザー散乱法における粒度分布測定法により測定することができる。より具体的には、平均粒子径は、用いる熱膨張性微小球を所定の溶媒(例えば、水)に分散させた後、粒度分布測定装置(例えば、島津製作所製の商品名「SALD-2000J」)を用いて測定することができる。

[0055] 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。

[0056] 上記粘着剤層における熱膨張性微小球の含有量は、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量は、上記ベースポリマー100重量部に対して、好ましくは20重量部～210重量部であり、より好ましくは30重量部～200重量部であり、さらに好ましくは50重量部～150重量部である。このような範囲であれば、バックグラインド時には良好な接着性を示し、かつ、加熱時には被着体を容易に剥離し得る粘着シートを得ることができる。

[0057] 上記粘着剤層における熱膨張性微小球の含有割合は、粘着剤層の重量に対して、好ましくは5重量%～80重量%であり、より好ましくは10重量%～70重量%であり、さらに好ましくは15重量%～65重量%である。熱膨張性微小球の含有割合は、X線CT分析やSEM分析等から得られる熱膨張性微小球の体積充填率（発泡開始温度以下（例えば、23℃）での体積充填率）、熱膨張性微小球の比重および熱膨張性微小球以外の領域の比重から算出することができる。1つの実施形態においては、熱膨張性微小球の比重を1、熱膨張性微小球以外の領域の比重を1と概算することで、算出することができ、この場合の熱膨張性微小球の含有割合が上記範囲である。

[0058] 上記粘着剤層における熱膨張性微小球の含有割合は、粘着剤層の体積に対して、好ましくは5体積%～80体積%であり、より好ましくは10体積%～70体積%であり、さらに好ましくは15体積%～65体積%である。体積基準の含有割合は、上記体積充填率に相当し、上記のとおり、X線CT分析やSEM分析等により測定することができる。より具体的には、体積充填率は、以下の方法により測定することができる。

<体積充填率測定方法>

i) 加熱前の粘着シートの粘着剤層を上に向けた状態で試料をホルダーに固定し、X線CTにより0～180°に対し1601枚の連続透過像を撮影す

る。X線CTはZEISS, Xradia 520 Versaを用いて、管電圧40kV、管電流73 μ A、ピクセルサイズ0.3 μ m/Pixelで測定する。

i i) 得られた全透過像を元に再構成を行って断層像を作成し、解析ソフトImageJ.を用いて三次元再構成像(TIFスタック像)と再構成断面像(3面図)を作成する。

i i i) 得られた三次元再構成像(TIFスタック像)について画像処理を施し、熱膨張性微小球の識別を行う。識別結果より、厚さ方向における体積充填率、個々の発泡体の体積、および球相当直径を算出する。

なお、各試料の粘着剤層厚さはSEM断面観察により測定し、充填率は気泡部分を除いた値を総体積として算出する。

[0059] 上記発泡剤として、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、各種アジ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、ジフェニルスルホナー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。

[0060] C. 基材

上記基材としては、例えば、樹脂シート、不織布、紙、金属箔、織布、ゴ

ムシート、発泡シート、これらの積層体（特に、樹脂シートを含む積層体）等が挙げられる。樹脂シートを構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリアミド（ナイロン）、全芳香族ポリアミド（アラミド）、ポリイミド（PI）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、フッ素系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）等が挙げられる。不織布としては、マニラ麻を含む不織布等の耐熱性を有する天然繊維による不織布；ポリプロピレン樹脂不織布、ポリエチレン樹脂不織布、エステル系樹脂不織布等の合成樹脂不織布等が挙げられる。金属箔としては、銅箔、ステンレス箔、アルミニウム箔等が挙げられる。紙としては、和紙、クラフト紙等が挙げられる。上記基材は、単層であってもよく、多層であってもよい。上記基材が多層である場合、各層の構成は同じであってもよく、異なってもよい。

[0061] 上記基材の厚さは、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。基材の厚さは、好ましくは1000 μ m以下であり、より好ましくは1 μ m～1000 μ mであり、さらに好ましくは1 μ m～500 μ mであり、特に好ましくは3 μ m～300 μ mであり、最も好ましくは5 μ m～250 μ mである。

[0062] 上記基材は、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、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。

[0063] 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を用いられる。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、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 程度が適しており、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

[0064] D. 別の粘着剤層

上記別の粘着剤層としては、任意の適切な粘着剤層が形成され得る。別の粘着剤層を形成する粘着剤としては、例えば、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、フッ素系粘着剤、スチレン-ジエンブロック共重合体系粘着剤等が挙げられる。粘着剤には、例えば、可塑剤、充填剤、界面活性剤、老化防止剤、粘着性付与剤などの公知乃至慣用の添加剤が配合されていてもよい。

[0065] 別の粘着剤層の厚さは、好ましくは $300\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ である。

[0066] E. 弾性層

本発明の粘着シートは、弾性層をさらに備えていてもよい。弾性層は、粘着剤層の片面に配置され得る。粘着シートが基材を備える場合、弾性層は、粘着剤層と基材との間に配置され得る。弾性層を備えることにより、被着体に対する追従性が向上する。また、弾性層を備える粘着シートは、剥離時に加熱した際には、粘着剤層の面方向の変形（膨張）が拘束され、厚み方向の変形が優先される。その結果、剥離性が向上する。

[0067] 上記弾性層はベースポリマーを含み、該ベースポリマーとしては、上記粘着剤層を構成するベースポリマーとして例示したポリマーが用いられ得る。

1つの実施形態においては、上記弾性層は、天然ゴム、合成ゴム、合成樹脂等を含んでいてもよい。該合成ゴムおよび合成樹脂としては、ニトリル系、ジエン系、アクリル系の合成ゴム；ポリオレフィン系、ポリエステル系等の熱可塑性エラストマー；エチレン-酢酸ビニル共重合体；ポリウレタン；ポリブタジエン；軟質ポリ塩化ビニル等が挙げられる。上記弾性層を構成するベースポリマーは、上記粘着剤層を形成するベースポリマーと同じであってもよく、異なってもよい。上記弾性層は、上記ベースポリマーから形成される発泡フィルムであってもよい。該発泡フィルムは、任意の適切な方法により得ることができる。なお、弾性層と粘着剤層とは、ベースポリマーの相違および／または発泡剤の有無（弾性層は発泡剤を含まない）で区別することができる。より詳細には、弾性層と粘着剤層とが異なるベースポリマーから形成されている場合など、断面観察により弾性層と粘着剤層との界面が識別できる場合には、弾性層と粘着剤層との境界は該界面により規定される。また、断面観察により弾性層と粘着剤層との界面が識別できない場合には、断面観察により発泡剤が観察される領域が、粘着剤層である。

[0068] 上記弾性層は、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、架橋剤、加硫剤、粘着付与樹脂、可塑剤、柔軟剤、充填剤、老化防止剤等が挙げられる。ベースポリマーとして、ポリ塩化ビニル等の硬質樹脂を用いる場合、可塑剤および／または柔軟剤を併用して、所望の弾性を有する弾性層を形成することが好ましい。

[0069] 上記弾性層の厚さは、好ましくは $3\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である。このような範囲であれば、弾性層の上記機能を十分に発揮させることができる。

[0070] 上記弾性層の 25°C における引っ張り弾性率は、好ましくは 0.2MPa ～ 500MPa であり、より好ましくは 0.3MPa ～ 500MPa であり、さらに好ましくは 0.5MPa ～ 500MPa である。このような範囲であれば、弾性層の上記機能を十分に発揮させることができる。なお、引っ張り弾性率は、JIS K 7161：2008に準じて測定することができる。

る。

[0071] F. セパレータ

本発明の粘着シートは、必要に応じて、セパレータをさらに備え得る。該セパレータは少なくとも一方の面が剥離面となっており、上記粘着剤層を保護するために設けられ得る。セパレータは、任意の適切な材料から構成され得る。

[0072] G. 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。本発明の粘着シートは、例えば、基材（基材を含まない粘着シート得る場合には、任意の適切な基体）上に直接、粘着剤および発泡剤を含む組成物を塗工する方法、または任意の適切な基体上に粘着剤および発泡剤を含む組成物を塗工し形成された塗工層を基材に転写する方法等が挙げられる。粘着剤および発泡剤を含む組成物は、任意の適切な溶媒を含み得る。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、該粘着剤塗工層に発泡剤（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、該発泡剤を該塗工層中に埋め込んで、発泡剤を含む粘着剤層を形成してもよい。

[0073] 粘着剤層が上記弾性層を有する場合、弾性層は、例えば、基材上または粘着剤層上に、弾性層を形成するための組成物を塗工して形成することができる。

[0074] 上記各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、マルチコーター、ダイコーター、グラビアコーター、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。

実施例

[0075] 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。

[0076] <評価方法>

下記の評価方法において、粘着剤層（および別の粘着剤層）の貼着は、貼着面に積層されたセパレータを剥離した後に行った。

（１）せん断接着強度

実施例および比較例で得られた粘着シート（サイズ：20mm×20mm）を、粘着剤層とは反対側の面を所定の土台（例えば、20mm×20mmシリコンチップ）に貼り付けて固定し、該粘着シートの粘着剤層表面に5mm×5mmシリコンチップ配置し、該シリコンチップをヒートプレス機により、100℃、0.1MPaの貼り合わせ条件で、1分間熱圧着して評価用サンプルを作製した。なお、別の粘着剤層を備えない粘着シートの土台への固定は、日東電工株式会社製の両面テープNo. 585を用いた。

当該評価用サンプルについて、25℃の環境温度下で、Nordson社製dage4000を用い、貼り付け面からの高さ50μm位置で5mm×5mmシリコンチップの側面に測定端子をセットし、せん断速度500μm/sec.でチップと水平方向に外力を印加することで得られる荷重－変位曲線から、最大破壊荷重を読み取り、これを25℃環境温度下におけるせん断接着強度とした。

また、80℃の環境温度下で、上記同様にせん断接着強度を測定した。

表1には、それぞれ3回測定の平均値を示す。

（２）押し込み硬度

実施例および比較例で得られた粘着シートの粘着剤層表面（発泡剤が存在しない箇所）に、ダイヤモンド製のBerkovich型(三角錐型)探針を垂直に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(triboscanner)で数値処理して、押し込み硬度Hを測定した。押し込み硬度Hは、ナノインデント(Hysitron In

c社製Tribolender T1-950)を用いて、25℃における単一押し込み法により、押し込み速度約500nm/sec、押し込み深さ約3000nmの測定条件で、測定した。

(3) サファイア研削性

実施例および比較例で得られた粘着シートの粘着剤層上に厚み900μm、4インチサイズのサファイアウエハを配置した後、これらを予め90℃に予熱しておいたヒートプレス機で、1.0MPaの圧力で5分間圧着した。サファイアウエハが固定された粘着シートを株式会社ディスコ製のグラインダー装置DFG8540にセットし、ウエハ厚みが120μmとなるまで研削した。研削性は以下の基準に基づいて評価した。

○：ウエハ厚みが120μmとなるまで裏面研削が可能。

×：ウエハ厚みが120μmになる前にウエハが割れる、もしくはウエハ端部が欠ける。（裏面研削が不可能）

(4) 剥離性

実施例および比較例で得られた粘着シートを30mm×30mmにカットし、30mm×30mmサイズのガラス板に粘着剤層表面を貼り付けた後、粘着剤層とは反対側の面にも30mm×30mmサイズのガラス板を配置し、予め90℃に予熱していたヒートプレス機で0.3MPaの圧力で1分間圧着して、サンプルを作製した。作製したサンプルを、粘着剤層に含有される熱膨張性微小球の発泡開始温度より30℃高い温度に予め予熱していたホットプレート上に置き、5分間加熱した時の加熱剥離性を確認した。剥離性は以下の基準に基づいて評価した。なお、別の粘着剤層を備えない粘着シートについては、粘着剤層とは反対側の面とガラス板との固定は、日東電工株式会社製の両面テープNo. 585を用いた。

○：加熱後に粘着剤層側のガラス板が分離可能。

×：加熱後も粘着剤層側のガラス板が分離不可能。

[0077] [実施例1]

マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合

体 (a) (SEBS: スチレン部位/エチレン・ブチレン部位(重量比)=30/70、酸価: 10 (mg-CH₃ONa/g)、旭化成ケミカルズ社製、商品名「タフテックM1913」) 100重量部と、テルペンフェノール系粘着付与樹脂(ヤスハラケミカルズ社製、商品名「YSポリスターT80」) 25重量部と、エポキシ系架橋剤(三菱ガス化学社製、商品名「TETRAD-C」) 3重量部と、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F-50D」、発泡開始温度 120℃、平均粒子径 14 μm) 30重量部と、リン酸エステル系界面活性剤(東邦化学工業社製、商品名「フォスファノールRL210」、分子量 422.57、化学式: C₂₂H₄₇O₅P、アルキル基の炭素数: 18) 3重量部と、溶媒としてのトルエンとを混合して、樹脂組成物 (I) (混合物) を調製した。この樹脂組成物 (I) を、セパレータ上に、乾燥後の厚さが 40 μm となるように塗布し、乾燥して粘着剤層を形成した。さらに、セパレータ上の粘着剤層と、別のセパレータを貼り合わせて、セパレータ/粘着剤層/セパレータの層構成を有する粘着シートを作製した。

得られた粘着シートを上記評価 (1) ~ (4) に供した。結果を表 1 に示す。

[0078] [実施例 2 ~ 5]

粘着付与樹脂および熱膨張性微小球の添加量を表 1 に示す量としたこと以外は、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) ~ (4) に供した。結果を表 1 に示す。

[0079] [実施例 6]

マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体 (a) に代えて、スチレン部位/エチレン・ブチレン部位(重量比)が 20/80 のマレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体 (b) (酸価: 10 (mg-CH₃ONa/g)、旭化成ケミカルズ社製社製、商品名「タフテックM1943」) を用いたこと、粘着付与樹脂および熱膨張性微小球の添加量を表 1 に示す量としたこと以外は、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）～（４）に供した。結果を表１に示す。

[0080] [実施例 7]

マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体（a）に代えて、スチレン部位／エチレン・ブチレン部位(重量比)が 70／30 のスチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体（c）（未酸変性品、旭化成ケミカルズ社製、商品名「タフテック H1043」）を用いたこと、粘着付与樹脂および熱膨張性微小球の添加量を表１に示す量としたこと以外は、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）～（４）に供した。結果を表１に示す。

[0081] [実施例 8]

マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体（a）（SEBS：スチレン部位／エチレン・ブチレン部位(重量比)＝30／70、酸価：10 (mg-CH₃ONa/g)、旭化成ケミカルズ社製、商品名「タフテック M1913」）100 重量部と、テルペンフェノール系粘着付与樹脂（ヤスハラケミカルズ社製、商品名「YS ポリスター T80」）50 重量部と、エポキシ系架橋剤（三菱ガス化学社製、商品名「TETRAD-C」）3 重量部と、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 F-50D」、発泡開始温度 120℃、平均粒子径 14 μm）50 重量部と、リン酸エステル系界面活性剤（東邦化学工業社製、商品名「フォスファノール RL210」、分子量 422.57、アルキル基の炭素数：18）3 重量部と、溶媒としてのトルエンとを混合して、樹脂組成物（11）（混合物）を調製した。

PET 基材（厚さ：50 μm）の一方の面に、樹脂組成物（11）を、乾燥後の厚さが 40 μm となるように塗布し、乾燥して粘着剤層を形成した。さらに、粘着剤層上にセパレータを貼り合わせた。

次いで、アクリル系樹脂（アクリル酸ブチル-アクリル酸共重合体、アクリル酸ブチル：アクリル酸（重量比）＝100：5）100 重量部と、ウレ

タン系架橋剤(日本ポリウレタン工業社製、商品名「コロネートL」)1重量部と、溶媒としてのトルエンとを混合して、樹脂組成物(A)を調製した。この樹脂組成物(A)を、上記PET基材のもう一方の面に、乾燥後の厚さが10 μ mとなるように塗布し、乾燥して別の粘着剤層を形成した。さらに、当該別の粘着剤層上にセパレータを貼り合わせた。

上記のようにして、セパレータ／粘着剤層／基材／別の粘着剤層／セパレータの層構成を有する粘着シートを得た。得られた粘着シートを上記評価(1)～(4)に供した。結果を表1に示す。

[0082] [実施例9]

PET基材(厚さ:50 μ m)の一方の面に、実施例8で調製した樹脂組成物(II)を、乾燥後の厚さが40 μ mとなるように塗布し、乾燥して粘着剤層を形成した。さらに、粘着剤層上にセパレータを貼り合わせた。

次いで、基材のもう一方の面にも、実施例8で調製した樹脂組成物(II)を、乾燥後の厚さが40 μ mとなるように塗布し、乾燥して粘着剤層を形成した。さらに、粘着剤層上にセパレータを貼り合わせた。

上記のようにして、セパレータ／粘着剤層／基材／別の粘着剤層／セパレータの層構成を有する粘着シートを得た。得られた粘着シートを上記評価(1)～(4)に供した。結果を表1に示す。

[0083] [実施例10]

PET基材(厚さ:50 μ m)の一方の面に、実施例8で調製した樹脂組成物(II)を、乾燥後の厚さが40 μ mとなるように塗布し、乾燥して粘着剤層を形成した。さらに、粘着剤層上にセパレータを貼り合わせた。

次いで、マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体(a)(SEBS:スチレン部位／エチレン・ブチレン部位(重量比)=30／70、酸価:10(mg-CH₃ONa/g)、旭化成ケミカルズ社製、商品名「タフテックM1913」)100重量部と、テルペンフェノール系粘着付与樹脂(ヤスハラケミカルズ社製、商品名「YSポリスターT80」)50重量部と、エポキシ系架橋剤(三菱ガス化学社製、商品名「TETRA

D-C) 3重量部と、リン酸エステル系界面活性剤(東邦化学工業社製、商品名「フォスファノールRL210」、分子量422.57、アルキル基の炭素数:18) 3重量部と、溶媒としてのトルエンとを混合して、樹脂組成物(11') (混合物)を調製した。

この樹脂組成物(11')を、上記PET基材のもう一方の面に、乾燥後の厚さが10 μ mとなるように塗布し、乾燥して別の粘着剤層を形成した。さらに、当該別の粘着剤層上にセパレータを貼り合わせた。

上記のようにして、セパレータ/粘着剤層/基材/別の粘着剤層/セパレータの層構成を有する粘着シートを得た。得られた粘着シートを上記評価(1)～(4)に供した。結果を表1に示す。

[0084]

[表1]

粘着層	組成	ベースポリマー	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
		スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー
		スチレン比	30	30	30	30	30
		粘着付与樹脂種類	アルペンノエノール系	アルペンノエノール系	アルペンノエノール系	アルペンノエノール系	アルペンノエノール系
		添加量 (重量部)	25	50	100	200	300
		熱膨張性微小球添加量 (重量部)	30	50	100	100	150
		界面活性剤種類	リン酸エステル系	リン酸エステル系	リン酸エステル系	リン酸エステル系	リン酸エステル系
		アルキル基の炭素数	18	18	18	18	18
		分子量・式量	422.57	422.57	422.57	422.57	422.57
		添加量 (重量部)	3	3	3	3	3
基材層	材質		—	—	—	—	—
別の粘着剤層	組成	ベースポリマー	—	—	—	—	—
		スチレン比	—	—	—	—	—
		粘着付与樹脂種類	—	—	—	—	—
		添加量 (重量部)	—	—	—	—	—
		熱膨張性微小球有無	—	—	—	—	—
評価	25℃でのせん断接着強度 (MPa)		2.73	3.40	4.59	6.32	7.40
	80℃でのせん断接着強度 (MPa)		0.91	0.91	0.96	0.77	0.49
	押し込み硬度 (MPa)		38.0	62.7	139.6	145.4	316.2
	サファイア研削性		○	○	○	○	○
	加熱耐性		○	○	○	○	○

粘着層	組成	ベースポリマー	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
		スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー
		スチレン比	20	70	30	30	30
		粘着付与樹脂種類	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系
		添加量 (重量部)	20	80	50	50	50
		熱膨張性微小球添加量 (重量部)	50	50	50	50	50
		界面活性剤種類	リン酸エステル系	リン酸エステル系	リン酸エステル系	リン酸エステル系	リン酸エステル系
		アルキル基の炭素数	18	18	18	18	18
		分子量・式量	422.57	422.57	422.57	422.57	422.57
		添加量 (重量部)	3	3	3	3	3
基材	材質		—	—	PET	PET	PET
別の粘着剤層	組成	ベースポリマー	—	—	アクリル系樹脂	スチレン系 エラストマー	スチレン系 エラストマー
		スチレン比	—	—	—	30	30
		粘着付与樹脂種類	—	—	—	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系
		添加量 (重量部)	—	—	—	50	50
		熱膨張性微小球有無	—	—	無	有	無
評価	25℃でのせん断接着強度 (MPa)		2.32	6.58	3.32	3.37	3.42
	80℃でのせん断接着強度 (MPa)		0.52	2.25	0.90	1.36	0.93
	押し込み硬度 (MPa)		19.7	20.1	62.7	62.7	62.7
	サファイア研削性		○	○	○	○	○
	加熱耐性		○	○	○	○	○

[0085] [実施例11～19]

粘着付与樹脂および熱膨張性微小球の添加量を表1に示す量としたこと、表1に示す界面活性剤を表1に示す添加量で用いたこと以外は、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)～(4)に供した。結果を表2に示す。なお、実施例11～19で用いた界面活性剤は、以下のとおりである。

実施例11：脂肪酸エステル系界面活性剤；花王社製、商品名「エキセパ

ール I P P」、化学式： $C_{19}H_{38}O_2$ 、アルキル基の炭素数：16、分子量：298.50

実施例12：脂肪酸アミド系界面活性剤；東京化成工業社製、ステアリン酸アミド、化学式： $C_{18}H_{37}NO$ 、アルキル基の炭素数：18、分子量：283.49

実施例13：脂肪酸アミド系界面活性剤；東京化成工業社製、ラウリル酸アミド、化学式： $C_{12}H_{25}NO$ 、アルキル基の炭素数：12、分子量：199.33

実施例14：脂肪酸アミノアルキルアミド系界面活性剤；東邦化学工業社製、商品名「カチナールMAPS」、化学式： $C_{23}H_{38}N_2O$ 、アルキル基の炭素数：18、分子量：358.56

実施例15：塩化トリメチルアンモニウム系界面活性剤；東邦化学工業社製、商品名「カチナールSTC-70ET」、化学式： $C_{21}H_{46}ClN$ 、アルキル基の炭素数：16、分子量：348.04

実施例16：塩化ジメチルベンジルアンモニウム系界面活性剤；三洋化成社製、商品名「カチオンS」、化学式： $C_{26}H_{48}ClN$ 、アルキル基の炭素数：18、分子量：410.11

実施例17：コハク酸無水物系界面活性剤；三洋化成工業社製、商品名「DSA」、化学式： $C_{16}H_{26}O_3$ 、アルキル基の炭素数：12、分子量：266.37

実施例18：コハク酸無水物系界面活性剤；三洋化成工業社製、商品名「PD SA-DA」、化学式： $C_{19}H_{32}O_3$ 、アルキル基の炭素数：15、分子量：308.45

実施例19：スルホコハク酸ナトリウム系界面活性剤；三洋化成工業社製、商品名「サンセパラ100」、化学式： $C_{20}H_{27}O_7SNa$ 、アルキル基の炭素数：6、分子量：434.48

[表2]

粘着層	組成	ベースポリマー	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5
		スチレン比	30	30	30	30	30
		粘着付与樹脂種類	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系
		添加量（重量部）	300	300	300	300	300
		熱膨張性微小球添加量（重量部）	150	150	150	150	150
		界面活性剤種類	脂肪酸エステル系	脂肪酸アミド系	脂肪酸アミド系	脂肪酸/アミノアルキルアミド系	塩化トリメチルアンモニウム系
		アルキル基の炭素数	16	18	12	18	16
		分子量・式量	298.5	283.49	199.33	358.56	348.04
評価		添加量（重量部）	5	0.001	0.01	5	3
		25℃でのせん断接着強度（MPa）	5.69	6.94	4.57	5.74	6.79
		80℃でのせん断接着強度（MPa）	0.34	0.55	0.47	0.41	0.40
		押し込み硬度（MPa）	348.1	402.1	408.4	416.6	276.1
		サファイア耐刮性	○	○	○	○	○
評価		加熱耐熱性	○	○	○	○	○

粘着層	組成	ベースポリマー	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8	実施例 1 9
		スチレン比	30	30	30	30
		粘着付与樹脂種類	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系	テルペンフェノール系
		添加量（重量部）	300	300	300	300
		熱膨張性微小球添加量（重量部）	150	150	150	150
		界面活性剤種類	塩化ジメチルベンジルアンモニウム系	コハク酸無水物系	コハク酸無水物系	スルホコハク酸ナトリウム系
		アルキル基の炭素数	18	12	15	6
		分子量・式量	410.11	266.37	308.45	434.48
評価		添加量（重量部）	3	3	3	3
		25℃でのせん断接着強度（MPa）	5.74	7.72	5.90	7.60
		80℃でのせん断接着強度（MPa）	0.40	0.48	0.47	0.48
		押し込み硬度（MPa）	296.6	407.0	288.8	358.1
		サファイア耐刮性	○	○	○	○
評価		加熱耐熱性	○	○	○	○

[0087] [比較例 1]

エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂（三菱化学社製、商品名「EV-40W」）100重量部と、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F-50D」、発泡開始温度120℃、平均粒子径14 μ m）50重量部と、溶媒としてのトルエンとを混合して、樹脂組成物C1（混合物）を調製した。この樹脂組成物C1を、セパレータ上に、乾燥後の厚さが40 μ mとなるように塗布し、乾燥して粘着剤層を形成した。さらに、セパレータ上の粘着剤層と、別のセパレータを貼り合わせて、セパレータ／粘着剤層／セパレータの層構成を有する粘着シートを作製した。

得られた粘着シートを上記評価（1）～（4）に供した。結果を表3に示す。

[0088] [比較例 2]

エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂（三菱化学社製、商品名「E V－4 0 W」）に代えて、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂（三菱化学社製、商品名「E V－1 5 0」）を用いたこと以外は、比較例 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）～（4）に供した。結果を表 3 に示す。

[0089] [比較例 3]

アクリル系樹脂（アクリル酸ブチルーアクリル酸共重合体、アクリル酸ブチル：アクリル酸（重量比）＝1 0 0：5）1 0 0 重量部と、ウレタン系架橋剤（日本ポリウレタン工業社製、商品名「コロネート L」）1 重量部と、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 F－5 0 D」、発泡開始温度 1 2 0℃、平均粒子径 1 4 μ m）3 0 重量部と、溶媒としてのトルエンとを混合して、樹脂組成物 C 2 を調製した。この樹脂組成物 C 2 を、セパレータ上に、乾燥後の厚さが 4 0 μ m となるように塗布し、乾燥して粘着剤層を形成した。さらに、セパレータ上の粘着剤層と、別のセパレータを貼り合わせて、セパレータ／粘着剤層／セパレータの層構成を有する粘着シートを作製した。

得られた粘着シートを上記評価（1）～（4）に供した。結果を表 3 に示す。

[0090] [表 3]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3
粘着層	組成	ベースポリマー	E V A	E V A	アクリル系樹脂
		スチレン比	—	—	—
		粘着付与樹脂種類	—	—	—
		添加量（重量部）	—	—	—
		熱膨張性微小球添加量（重量部）	50	50	30
		界面活性剤種類	—	—	—
		アルキル基の炭素数	—	—	—
		分子量・式量	—	—	—
		添加量（重量部）	—	—	—
評価	2 5℃でのせん断接着強度（M P a）		0.99	0.75	0.62
	8 0℃でのせん断接着強度（M P a）		0.17	0.11	0.10
	押し込み硬度（M P a）		7.2	1.5	9.9
	サフニアア印刷性		×	×	×
	加熱剥離性		×	×	○

符号の説明

[0091]	1 0	粘着剤層
	2 0	基材
	3 0	別の粘着剤層
	1 0 0、2 0 0、3 0 0	粘着シート

請求の範囲

- [請求項1] 粘着剤層を備える、粘着シートであって、
該粘着剤層が、ベースポリマーを含む粘着剤と、発泡温度が90℃以上である発泡剤とを含み、
該粘着シートの粘着面をシリコンチップに貼着した場合のせん断接着強度が、25℃の環境温度下において、1.0MPa以上であり、かつ、80℃の環境温度下において、0.2MPa以上である、粘着シート。
- [請求項2] 前記粘着剤層の25℃における押し込み硬度Hが、10MPa～1GPaである、請求項1に記載の粘着シート。
- [請求項3] 前記粘着剤に含まれるベースポリマーが、熱可塑性エラストマーである、請求項1または2に記載の粘着シート。
- [請求項4] 前記熱可塑性エラストマーが、スチレン系エラストマーである、請求項3に記載の粘着シート。
- [請求項5] 前記粘着剤が、粘着付与樹脂をさらに含む、請求項1から4のいずれかに記載の粘着シート。
- [請求項6] 前記粘着付与樹脂の含有量が、前記ベースポリマー100重量部に対して、20重量部～350重量部である、請求項5に記載の粘着シート。
- [請求項7] 前記粘着剤が、界面活性剤をさらに含む、請求項1から6のいずれかに記載の粘着シート。
- [請求項8] 前記界面活性剤の含有量が、前記ベースポリマー100重量部に対して、0.001重量部～15重量部である、請求項7に記載の粘着シート。
- [請求項9] 前記発泡剤が、熱膨張性微小球である、請求項1から8のいずれかに記載の粘着シート。
- [請求項10] 前記熱膨張性微小球の含有量が、前記ベースポリマー100重量部に対して、20重量部～210重量部である、請求項9に記載の粘着

シート。

[請求項11] 前記粘着剤層の少なくとも片側に配置された基材をさらに備える、請求項1から10のいずれかに記載の粘着シート。

[請求項12] 前記粘着剤層の少なくとも片側に配置された別の粘着剤層をさらに備える、請求項1から11のいずれかに記載の粘着シート。

[請求項13] 前記基材が、前記粘着剤層と、前記別の粘着剤層との間に配置されている、請求項12に記載の粘着シート。

[請求項14] 半導体製造工程における基板加工時の仮固定材として用いられる、請求項1から13のいずれかに記載の粘着シート。

[請求項15] 粘着剤層を備える粘着シートの該粘着剤層上に基板を載置し、固定した後、該基板の粘着剤層側とは反対側の面を研削することを含み、
該粘着剤層が、ベースポリマーを含む粘着剤と、発泡温度が90℃以上である発泡剤とを含み、

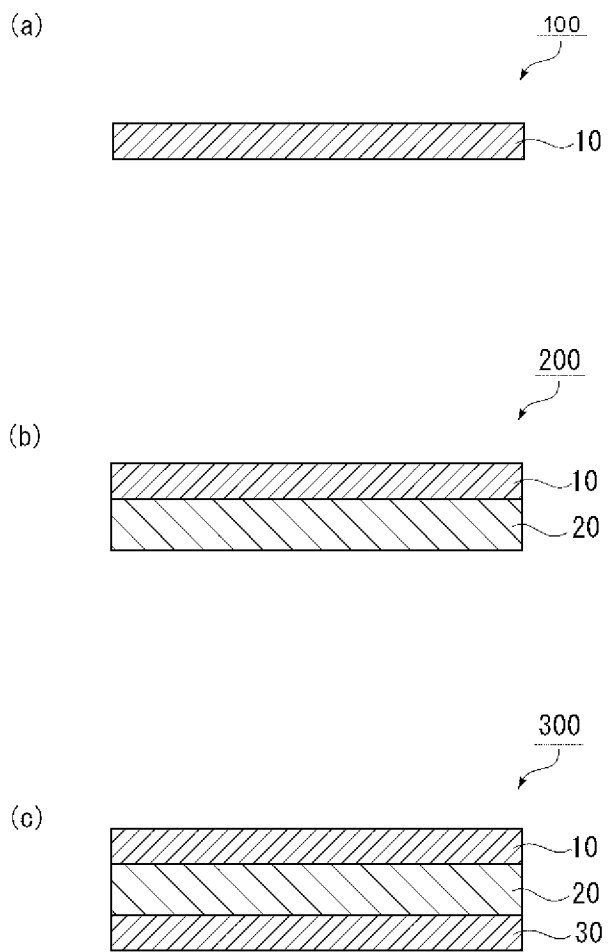
該粘着シートの粘着面をシリコンチップに貼着した場合のせん断接着強度が、25℃の環境温度下において、1.0MPa以上であり、かつ、80℃の環境温度下において、0.2MPa以上である、
基板の研削方法。

[請求項16] 粘着剤層を備える粘着シートの該粘着剤層上に基板を載置し、固定した後、該基板の粘着剤層側とは反対側の面を研削する研削工程を含み、

該粘着剤層が、ベースポリマーを含む粘着剤と、発泡温度が90℃以上である発泡剤とを含み、

該粘着シートの粘着面をシリコンチップに貼着した場合のせん断接着強度が、25℃の環境温度下において、1.0MPa以上であり、かつ、80℃の環境温度下において、0.2MPa以上である、
チップの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/032257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J7/38 (2018.01) i, C09J11/06 (2006.01) i, C09J11/08 (2006.01) i,
C09J125/08 (2006.01) i, C09J201/00 (2006.01) i, H01L21/304 (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, H01L21/304, H01L21/301

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X Y	WO 2005/087888 A1 (NITTO DENKO CORP.) 22 September 2005, claims, page 27, line 22 to page 28, line 8, page 30, line 21 to page 33, line 1, example 2 & US 2008/0160293 A1, claims, paragraphs [0080]-[0081], [0090]-[0097], example 2 & EP 1724320 A1 & CN 1930262 A & KR 10-2006-0126809 A	1-6, 9-16 7-8

☒ 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

“T” 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
16 October 2019 (16.10.2019)

Date of mailing of the international search report
05 November 2019 (05.11.2019)

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/JP2019/032257

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2016-108353 A (NITTO DENKO CORP.) 20 June 2016, claims, example 2 & CN 105647413 A	1-6, 9-14 7-8 15-16
Y	JP 2016-3245 A (NITTO DENKO CORP.) 12 January 2016, paragraph [0125] (Family: none)	7-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J7/38(2018.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J125/08(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, H01L21/304(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 (I P C))

Int.Cl. C09J1/00-201/10, H01L21/304, H01L21/301

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 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
X	WO 2005/087888 A1 (日東電工株式会社) 2005.09.22, 請求の範囲、 第 2 7 頁第 2 2 行~第 2 8 頁第 8 行、第 3 0 頁第 2 1 行~第 3 3 頁	1-6, 9-16
Y	第 1 行、実施例 2 & US 2008/0160293 A1、特許請求の範囲、段落[0080]~[0081]、[0090] ~[0097]、実施例 2 & EP 1724320 A1 & CN 1930262 A & KR 10-2006-0126809 A	7-8

☑ 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

1 6 . 1 0 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

吉岡 沙織

4 Z

3 6 4 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

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
X	JP 2016-108353 A (日東電工株式会社) 2016.06.20, 特許請求の範囲、実施例 2 & CN 105647413 A	1-6, 9-14
Y		7-8
A		15-16
Y	JP 2016-3245 A (日東電工株式会社) 2016.01.12, 段落[0125] (ファミリーなし)	7-8