

(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  
2023年12月7日(07.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/234292 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 222/10 (2006.01) C09J 133/00 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)  
C09J 7/38 (2018.01)

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/020080

(22) 国際出願日: 2023年5月30日(30.05.2023)

(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 2022-090893 2022年6月3日(03.06.2022) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI  
CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都  
中央区八重洲二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 荒添 弘樹 (ARAZOE, Hiroki). 鈴木  
孝 (SUZUKI, Takashi).

(74) 代理人: 弁理士法人鷲田国際特許事務所  
(WASHIDA & ASSOCIATES); 〒1600023 東京都  
新宿区西新宿1-23-7 新宿ファースト  
ウエスト8階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,  
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,  
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CROSSLINKABLE (METH)ACRYLIC POLYMER, ADHESIVE COMPOSITION, AND ADHESIVE MEMBER

(54) 発明の名称: 架橋性(メタ)アクリル系重合体、粘着性組成物及び粘着性部材

(57) Abstract: This crosslinkable (meth)acrylic polymer has: a structural unit (A) derived from a (meth)acrylic acid alkyl ester compound; a structural unit (B) derived from a compound having an acidic functional group; and a structural unit (C) derived from a photobase generator which is decomposed due to light irradiation, and generates a base as well as a gas. With respect to the total amount of structural units in the crosslinkable (meth)acrylic polymer, the content of the structural unit (A) is at least 60.0 mass%, the content of the structural unit (B) is at least 1.0 mass%, the content of the structural unit (C) is at least 6.0 mass%, and the total content of (A), (B), and (C) is at most 100 mass%.

(57) 要約: 架橋性(メタ)アクリル系重合体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位(A)と、酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位(B)と、光照射により分解して塩基を生成すると共に、ガスを発生する光塩基発生剤に由来する構造単位(C)とを有する。架橋性(メタ)アクリル系重合体中の構造単位の総量に対して、構造単位(A)の含有量が、60.0質量%以上であり、構造単位(B)の含有量が、1.0質量%以上であり、構造単位(C)の含有量が、6.0質量%以上であり、且つ(A)、(B)及び(C)の含有量の合計が100質量%以下である。



WO 2023/234292 A1

## 明 細 書

発明の名称：

架橋性（メタ）アクリル系重合体、粘着性組成物及び粘着性部材

### 技術分野

[0001] 本発明は、架橋性（メタ）アクリル系重合体、粘着性組成物及び粘着性部材に関する。

### 背景技術

[0002] 粘着テープは、電子部品や半導体部品等の製造工程において、部材や部品の仮固定、搬送時固定、補強、保護、マスキング等の目的で広く用いられている。

[0003] 例えば、半導体チップの製造工程においては、ウエハの裏面を所定の厚さまで研削する際、ウエハの表面を保護するために粘着テープをウエハの表面に貼り合わせた状態で、裏面の研削が行われる。また、ウエハは、チップ状に個片化（ダイシング）された後、マウント工程に移される。この際、ウエハは、裏面が予め粘着テープに貼着された状態でダイシング、洗浄、乾燥、エキスパンディング、ピックアップ、マウンティング等が行われる。

[0004] このような粘着テープに用いられる粘着性組成物には、加工工程中にウエハや半導体チップ等の被着体を強固に固定できるだけの高い粘着性を有しつつ、工程終了後には被着体を損傷することなく剥離できることが求められる。

[0005] そのような特性を実現する粘着性組成物として、特許文献１には、３級アルコキシカルボニルオキシ基を末端に有する（メタ）アクリル系単量体と、３級アルコキシカルボニルオキシ基を末端に有さないビニル系単量体との共重合体を含み、２００℃以上で１０分以上加熱して３級アルコキシカルボニルオキシ基を分解させることで、部材間を分離できる易解体性アクリル系粘着剤が開示されている。

[0006] また、特許文献２には、基材と、熱膨張性微小球を含有する熱膨張性粘着

層とを有する加熱剥離型粘着シートが開示されている。当該加熱剥離型粘着シートは、剥離時に加熱により発泡剤等を発泡又は膨張させることで、被着体から容易に剥離できるとされている。

[0007] また、特許文献3には、放射線重合性官能基を有する多官能性モノマー又はオリゴマーが結合されたポリマーを含む粘着剤を備えた粘着シートが開示されている。当該粘着シートは、剥離時に紫外線を照射して上記ポリマーを硬化させることで、被着体から容易に剥離できるとされている。

[0008] また、特許文献4には、支持板と半導体ウエハとを貼り合わせた状態で、半導体ウエハの処理を行う工程に用いられる接着テープであって、基材と、特定のテトラゾール化合物とを含む接着剤組成物からなる接着層とを含む接着テープが開示されている。当該接着テープは、剥離時に光を照射してテトラゾール化合物からガスを発生させることで、被着体から容易に剥離できるとされている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0009] 特許文献1：特開2019-210405号公報

特許文献2：特開2001-131507号公報

特許文献3：特開平5-32946号公報

特許文献4：特開2003-231872号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] ところで、MEMS等に用いられる半導体チップは、熱によるダメージを受けやすいことから、半導体チップの製造工程に使用される粘着テープは、例えば100℃以下の低温で剥離できることが望まれる。また、厚み50μm程度の薄いガラスフィルムや半導体チップは、粘着テープの剥離時に破損しやすいことから、これらの仮固定に使用される粘着テープは、低い剥離力でも糊残りなく剥離できることが望まれる。

[0011] しかしながら、特許文献1の粘着剤や特許文献2の粘着シートは、剥離時に高温に加熱する必要があった。また、特許文献3の粘着シートは、硬化時の収縮が大きく、剥離時に高い剥離力が必要であることから、剥離時に薄い被着体を損傷させるおそれがあった。また、特許文献4の接着テープは、テトラゾール化合物等の低分子量成分を含むため、ブリードアウトを生じやすく、被着体を汚染するおそれがあった。このように、剥離時に、被着体が熱によるダメージや破損や汚染によるダメージを受けやすいという問題があった。

[0012] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、良好な粘着性を有し、且つ被着体へのダメージを低減しつつ、低温でも良好に剥離できる架橋性（メタ）アクリル系重合体、粘着性組成物及び粘着性部材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

[0013] [1] （メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位（A）と、酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位（B）と、光照射により分解して塩基を生成すると共に、ガスを発生する光塩基発生剤に由来する構造単位（C）と、を有する架橋性（メタ）アクリル系重合体であって、前記架橋性（メタ）アクリル系重合体中の構造単位の総量に対して、前記構造単位（A）の含有量が、60.0質量%以上であり、前記構造単位（B）の含有量が、1.0質量%以上であり、前記構造単位（C）の含有量が、6.0質量%以上であり、且つ前記構造単位（A）、（B）及び（C）の含有量の合計が100質量%以下である、架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[2] （メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位（A）と、酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位（B）と、光照射により分解して塩基を生成すると共に、ガスを発生する光塩基発生剤に由来する構造単位（C）と、を有する架橋性（メタ）アクリル系重合体であって、厚みが1～45 $\mu\text{m}$ の範囲内となるように調整した前記架橋性（メタ）アクリル系重合体からなる層に、積算照射量7488 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照

射したときの、下記式で示される質量減少率が1.0%以上である、架橋性（メタ）アクリル系重合体。

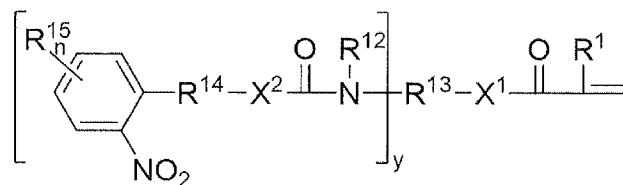
質量減少率（%）＝照射前後の前記層の質量差（g）／照射前の前記層の質量（g）×100

〔3〕 前記光塩基発生剤は、オキシムエステル又はカルバメートに由来する基を含む、〔1〕又は〔2〕に記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

〔4〕 前記構造単位（C）は、下記式で示される化合物に由来する、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[化1]

式（2-1）



（式（2-1）中、

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、独立して－O－又は－NH－であり、

R<sup>1</sup>は、H又はメチル基であり、

R<sup>12</sup>は、H又は置換若しくは非置換のC1～C4アルキル基であり、

R<sup>13</sup>は、置換若しくは非置換の多価アルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキレン基又は置換若しくは非置換のアリーレン基であり、且つR<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>は、互いに結合して環を形成してもよく、

R<sup>14</sup>は、置換若しくは非置換のアルキレン基であり、

R<sup>15</sup>は、ニトロ基又はアルコキシ基であり、

nは、0～2の整数であり、

yは、1～3の整数である。）

〔5〕 前記構造単位（B）と前記構造単位（C）の合計含有量の、前記

構造単位（A）の含有量に対する比率（B + C）／Aは、10／90～30／70（質量比）である、[1]～[4]のいずれかに記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[6] 前記構造単位（B）と前記構造単位（C）の含有比率C／Bは、0.4～2.5（モル比）である、[1]～[5]のいずれかに記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[7] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物のアルキル鎖の炭素数は、2～20である、[1]～[6]のいずれかに記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[8] 重量平均分子量は、200000以上である、[1]～[7]のいずれかに記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[9] 分散度（Mw／Mn）は、2.0～8.0である、[1]～[8]のいずれかに記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[0014] [10] [1]～[9]のいずれかに記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体と、架橋剤と、を含む、粘着性組成物。

[11] 前記架橋剤の含有量は、前記架橋性（メタ）アクリル系重合体100質量部に対して0.00～2.00質量部である、[10]に記載の粘着性組成物。

[0015] [12] [10]又は[11]に記載の粘着剤組成物を含む粘着層を有する、粘着性部材。

[0016] [13] （メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位（A）を有する重合体 $\alpha$ と、酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位（B）を有する重合体 $\beta$ と、を含む粘着性組成物であって、前記重合体 $\alpha$ 及び前記重合体 $\beta$ の少なくとも一方が、光照射により分解して塩基を生成すると共に、ガスを発生する光塩基発生剤に由来する構造単位（C）をさらに含み、前記重合体 $\alpha$ と前記重合体 $\beta$ の構造単位の総量に対して、前記構造単位（A）の含有量が、60.0質量%以上であり、前記構造単位（B）の含有量が、1.0質量%以上であり、前記構造単位（C）の含有量が、6.0

質量%以上であり、且つ前記構造単位（A）、（B）及び（C）の含有量の合計が100質量%以下である、粘着性組成物。

[14] （メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位（A）を有する重合体 $\alpha$ と、酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位（B）を有する重合体 $\beta$ と、を含む粘着性組成物であって、

前記重合体 $\alpha$ 及び前記重合体 $\beta$ の少なくとも一方が、光照射により分解して塩基を生成すると共に、ガスを発生する光塩基発生剤に由来する構造単位（C）をさらに含み、

厚みが1～45 $\mu\text{m}$ の範囲内となるように調整した前記粘着性組成物の成形体に積算照射量7488 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射したときの、前記成形体の下記式で示される質量減少率が1.0%以上である、

粘着性組成物。

質量減少率（%）＝照射前後の前記成形体の質量差（g）／照射前の前記成形体の質量（g）×100

## 発明の効果

[0017] 本発明によれば、良好な粘着性を有し、且つ被着体へのダメージを低減しつつ、低温でも良好に剥離できる架橋性（メタ）アクリル系重合体、粘着性組成物及び粘着性部材を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、構造単位（B）と構造単位（C）の合計比率（B＋C）／Aを変えたときの、光照射前後の剥離力を示すグラフである。

[図2]図2A及び2Bは、粘着性部材の使用例を示す模式的な断面図である。

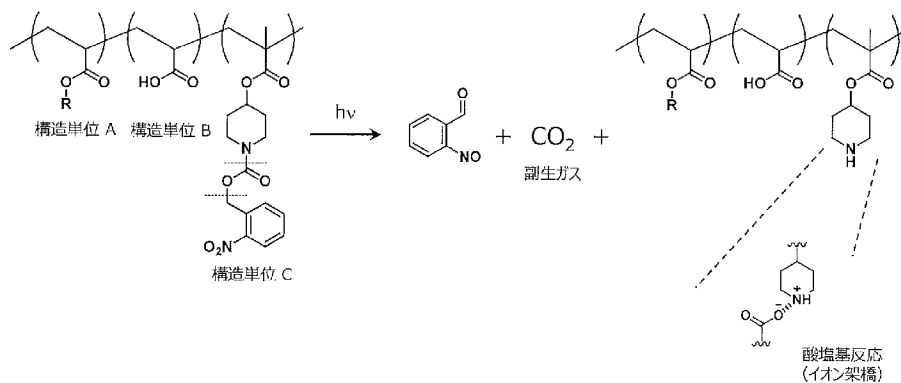
## 発明を実施するための形態

[0019] 本発明者らは、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位（A）、酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位（B）、及び光照射により塩基を発生すると共に、ガスを発生する光塩基発生剤に由来する構造単位（C）を1つの重合体内に含むか、又は、複数の重合体の組み合わせによって含み、且つ構造単位（C）の含有量を所定以上にすることによ

り、使用時には十分な粘着力を発現しつつ、剥離時には高い剥離性を示すことを見出した。

[0020] 以下、架橋性（メタ）アクリル系重合体の一例における剥離の推定スキームを示す。

[化2]



[0021] 上記に示されるように、光を照射すると、構造単位（C）中の保護基が脱離して、塩基（例えばアミン）が生成すると共に、副生ガス（例えば炭酸ガス）が発生する。ガスの発生により、当該重合体を含む粘着性組成物と被着体との界面における接着面積を減少させることができる（界面破壊）。また、一方の重合体分子の構造単位（C）から生成した塩基と、他方の重合体分子の構造単位（B）が有する酸性官能基とが酸・塩基反応してイオン架橋を形成し、当該重合体を含む粘着性組成物の弾性率が向上する（粘弾性変化）。これらの両方の作用により、加熱しなくても容易に剥離することができる。また、イオン架橋により粘着性組成物の弾性率が高まるため、剥離後の再付着も抑制できる。以下、本発明の架橋性（メタ）アクリル系重合体の構成について、詳細に説明する。

[0022] 1. 架橋性（メタ）アクリル系重合体

本発明の一実施形態に係る架橋性（メタ）アクリル系重合体は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位（A）と、酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位（B）と、光塩基発生剤に由来する構

造単位（C）とを含む。なお、本明細書において、（メタ）アクリルとは、アクリル、メタクリル、又はこれらの両方を表す。

[0023] そして、架橋性（メタ）アクリル系重合体中の構造単位の総量に対して、構造単位（A）の含有量は60.0質量%以上であり、構造単位（B）の含有量は1.0質量%以上であり、構造単位（C）の含有量は6.0質量%以上である。但し、構造単位（A）、（B）及び（C）の含有量の合計は100質量%以下である。

[0024] このように、構造単位（C）の含有量が6.0質量%以上であると、光を照射したときに、構造単位（C）から保護基が脱離して、十分な量の塩基が生成すると共に、十分な量のガスが発生する。ガス発生により、上記重合体を含む粘着性組成物と被着体との接触面積を減少させることができる。また、構造単位（C）から生成した塩基が、構造単位（B）の酸性官能基とイオン架橋を形成するため、粘着性組成物の弾性率を高めることができる。これらの結果、高温に加熱しなくても容易に剥離することができる。

[0025] 同様の観点から、構造単位（A）の含有量は、架橋性（メタ）アクリル系重合体中の構造単位の総量に対して、好ましくは60.0～93.0質量%であり、より好ましくは70.0～90.0質量%である。構造単位（A）の含有量が下限値以上であると、粘着性組成物の粘着性が一層高まりやすく、上限値以下であると、剥離時の剥離性が一層損なわれにくい。

[0026] 構造単位（B）の含有量は、架橋性（メタ）アクリル系重合体中の構造単位の総量に対して、好ましくは1.0～15.0質量%であり、より好ましくは1.5～10.0質量%である。構造単位（B）の含有量が下限値以上であると、光照射により構造単位（C）から生成する塩基と構造単位（B）の酸性官能基とによるイオン架橋が一層形成されやすく、粘着性組成物の弾性率が一層高まりやすい。それにより、剥離性が一層高まりやすい。構造単位（B）の含有量が上限値以下であると、粘着性が一層損なわれにくい。

[0027] 構造単位（C）の含有量は、架橋性（メタ）アクリル系重合体中の構造単位の総量に対して、好ましくは6.0～30.0質量%であり、より好まし

くは 8.0～25.0 質量%であり、さらに好ましくは 15.0 質量%を超え 25.0 質量%以下である。構造単位 (C) の含有量が下限値以上であると、光照射により、構造単位 (C) から一層多くのガスや塩基が生成しやすい。それにより、粘着性組成物と被着体との接触面積が一層少なくなり、イオン架橋により弾性率が一層高まるため、剥離性が一層高まりやすい。構造単位 (C) の含有量が上限値以下であると、粘着性が一層損なわれにくい。

[0028] 構造単位 (B) と構造単位 (C) の合計含有量と構造単位 (A) の含有量との比率  $(B + C) / A$  (質量比) (以下、「構造単位 (B) と構造単位 (C) の合計比率」ともいう) は、特に制限されないが、粘着性と剥離性のバランスの観点では、 $8 / 92 \sim 40 / 60$  であることが好ましく、 $10 / 90 \sim 30 / 70$  であることがより好ましい。 $(B + C) / A$  が下限値以上であると、光照射前の粘着性を高めつつ、光照射後の剥離性も高めうる。 $(B + C) / A$  が上限値以下であると、粘着性が一層損なわれにくい。このことは、以下によっても示される。

[0029] 図 1 は、構造単位 (B) と構造単位 (C) の合計比率  $(B + C) / A$  を変えたときの光照射前後の剥離力を示すグラフである。

[0030] 粘着性組成物の剥離力は、一般的に、弾性率があるレベルに到達するまでは、弾性率の増加と共に剥離力も高くなるが；弾性率があるレベルに到達した後は、弾性率の増加と共に剥離力は低くなる。ここで、構造単位 (B) と構造単位 (C) の合計比率  $(B + C) / A$  を多くすると、光照射前では水素結合等により弾性率は高くなりやすく、剥離力も高くなりやすい。一方、光照射後では、酸・塩基反応 (イオン架橋) により弾性率が高くなりやすく、剥離力は低くなりやすい。即ち、合計比率  $(B + C) / A$  を高くすると、光照射前は良好な粘着性を示しつつ、光照射後は良好な剥離性を示すことがわかる (図 1 参照)。

[0031] 構造単位 (B) と構造単位 (C) の含有比率  $C / B$  (モル比) は、特に制限されないが、粘着性と剥離性のバランス観点では、 $0.3 \sim 3$  であることが好ましく、 $0.4 \sim 2.5$  であることがより好ましい。 $C / B$  が下限値以

上であると、構造単位（C）から生成する塩基と構造単位（B）に由来する酸性官能基との量比が一層バランス良くなるため、イオン架橋により一層弾性率を高めやすい。C/Bが上限値以下であると、極性が高くなりすぎないため、光照射後における剥離性が一層損なわれにくい。

[0032] 架橋性（メタ）アクリル系重合体のモノマー組成（構造単位（A）、（B）、（C）の含有量）は、熱分解GC/MSとNMRにより特定することができる。例えば、熱分解GC/MSにてモノマーの種類を特定し、 $^1\text{H-NMR}$ の各モノマーに対応するピークの積分値からモノマーの量比を特定することができる。

[0033] 以下、各構造単位について説明する。

[0034] 構造単位（A）について

構造単位（A）は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する。構造単位（A）は、例えば上記重合体の $T_g$ を調整し、粘着性を付与する機能を有する。

[0035] （メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物は、非結晶性を示し、粘着性を高めやすい観点では、炭素数2～20のアルキル鎖を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物であることが好ましい。炭素数2～20のアルキル鎖は、炭素数2～20、好ましくは2～9、より好ましくは2～7の直鎖のアルキル鎖であってもよいし、炭素数3～20、好ましくは3～10の分岐のアルキル鎖であってもよい。アルキル鎖の炭素数が適度に大きくなるほど、上記重合体の $T_g$ は低くなりやすく、粘着性をより高めやすい。

[0036] 直鎖のアルキル鎖を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物の例には、（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n-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ペンチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸n-ノニル等が含まれる。分岐のアルキル鎖を有するアクリル酸アルキルエステル化合物の例には、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸2

ーエチルヘキシル等が含まれる。中でも、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物は、アクリル酸アルキルエステル化合物であることが好ましい。

[0037] 構造単位（B）について

構造単位（B）は、酸性官能基を有する化合物に由来する。構造単位（B）は、光照射されると、その酸性官能基が、光照射により構造単位（C）から生成する塩基と反応して、イオン架橋を形成する機能を有する。

[0038] 酸性官能基を有する化合物は、酸性官能基を有するエチレン性不飽和化合物であればよい。酸性官能基の例には、カルボン酸基（カルボキシル基）、フェノール性水酸基、ボロン酸基、スルホン酸基、リン酸基又はそれらの塩が含まれる。

[0039] カルボン酸基を有するエチレン性不飽和化合物の例には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-アクリロイロキシエチルコハク酸等のエチレン性不飽和カルボン酸が含まれる。カルボキシル基は、解離していてもよいし、錯塩を形成していてもよい。錯塩を形成する場合、アルカリ金属と錯塩を形成しうる。

[0040] フェノール性水酸基を有するエチレン性不飽和化合物の例には、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニル、4-ビニルフェノール、4-イソプロペニルフェノール、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド等のフェノール性水酸基を有するエチレン性不飽和カルボン酸エステルが含まれる。

[0041] ボロン酸基を有するエチレン性不飽和化合物の例には、4-メタクリルアミドフェニルボロン酸等が含まれる。

[0042] スルホン酸基を有するエチレン性不飽和化合物の例には、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、4-メタリルオキシベンゼンスルホン酸、2-（メタクリロイルオキシ）エタンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、t-ブチルアクリルアミドスルホン酸等が含まれる。スルホン酸基は、解離していてもよいし、錯塩を形成していてもよい。錯塩を形成する場合、アルカリ金属又はアンモニウムイオンと錯塩を形成しうる

。

[0043] リン酸基を有するエチレン性不飽和化合物の例には、ビニルホスホン酸、アシッドホスホキシ（メタ）アクリレート（例えばリン酸2-（（メタ）アクリロイルオキシ）エチル等）が含まれる。リン酸基は、解離していてもよいし、錯塩を形成していてもよい。錯塩を形成する場合、例えばアルキル基、アリル基、アラルキル基等を有するアンモニウムイオンやアルカノールアミン残基と錯塩を形成しうる。

[0044] これらの中でも、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和化合物が好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましく、アクリル酸がさらに好ましい。また、上記重合体の弾性率を一層高めることで、光照射後の剥離性を一層高める観点では、剛直な構造（例えば芳香環等）を有する化合物が好ましく、フェノール性水酸基を有するエチレン性不飽和カルボン酸エステルがより好ましい。

[0045] 構造単位（C）について

構造単位（C）は、光塩基発生剤に由来する。構造単位（C）は、光照射により分解（結合が開裂）して塩基を生成すると共に、副生ガスを生成することで、剥離性を向上させる機能を有する。

[0046] 光塩基発生剤は、光照射により分解して塩基を生成すると共に、副生ガスを生成するエチレン性不飽和化合物である。エチレン性不飽和化合物は、好ましくは（メタ）アクリル酸エステル化合物であり、より好ましくはアクリル酸エステル化合物である。光塩基発生剤が分解して生成する塩基は、好ましくは構造単位（B）が有する酸性官能基と酸・塩基反応（イオン架橋する）塩基であり、より好ましくはアミンである。アミンは、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれであってもよいが、塩基性の観点では、好ましくは2級アミン又は3級アミンである。また、光塩基発生剤が分解して生成する副生ガスは、炭酸ガス、二酸化硫黄ガス、窒素ガス及びNH<sub>3</sub>ガス等であり、好ましくは炭酸ガスである。

[0047] そのような光塩基発生剤は、非イオン型であっても、イオン型であっても

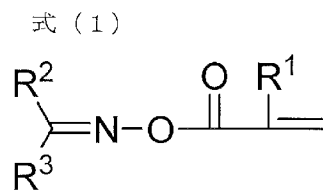
よい。保存安定性や耐熱性の観点では、非イオン型の光塩基発生剤が好ましく、反応性の観点では、イオン型の光塩基発生剤が好ましい。

[0048] (非イオン型の光塩基発生剤)

非イオン型の光塩基発生剤は、オキシムエステル又はカルバメートに由来する基を有することが好ましい。

[0049] オキシムエステルに由来する基を有するエチレン性不飽和化合物の例には、式(1)で表される化合物が含まれる。

[化3]

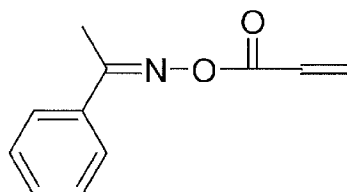


[0050] 式(1)中、R<sup>1</sup>は、H又はメチル基である。

R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ置換若しくは非置換のアルキル基又は置換若しくは非置換のアリール基である。置換若しくは非置換のアルキル基は、好ましくは置換若しくは非置換のC1～C30のアルキル基である。置換若しくは非置換のアリール基は、好ましくは置換若しくは非置換のC6～C30のアリール基である。

[0051] 式(1)で表される化合物の例には、以下のものが含まれる。

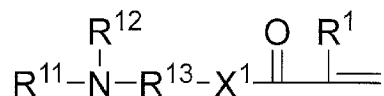
[化4]



[0052] カルバメートに由来する基を有するエチレン性不飽和化合物の例には、式(2)で表される化合物が含まれる。

[0053] [化5]

式(2)

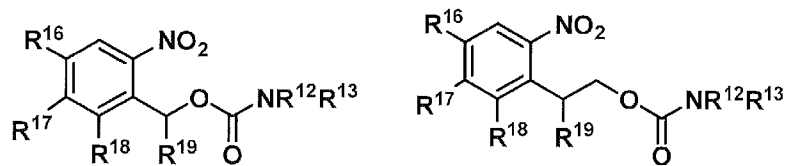
[0054] 式(2)中、 $\text{R}^1$ は、式(1)の $\text{R}^1$ と同義である。 $\text{X}^1$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、好ましくは $-\text{O}-$ である。 $\text{R}^{11}$ は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$  ( $\text{R}$ は、芳香環含有アルキル基)である。 $\text{R}^{12}$ は、 $\text{H}$ 又は置換若しくは非置換の $\text{C}1\sim\text{C}4$ アルキル基である。

$\text{R}^{13}$ は、置換若しくは非置換の多価アルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキレン基又は置換若しくは非置換のアリーレン基である。多価アルキル基は、好ましくは2価又は3価の置換若しくは非置換の $\text{C}1\sim\text{C}8$ アルキル基であり、置換若しくは非置換のシクロアルキレン基は、好ましくは置換若しくは非置換のシクロヘキシレン基である。 $\text{R}^{12}$ と $\text{R}^{13}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $\text{R}^{12}$ と $\text{R}^{13}$ が結合して形成する環は、例えばシクロヘキサン環等の脂肪族環であることが好ましい。

つまり、式(2)の $-\text{R}^{13}\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ は、光照射により解離する光解離性基、具体的にはカルバメートに由来する基である。カルバメートの例には、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、クマリン構造を有するカルバメート等が含まれる。

[0055] ベンジルカルバメートの例には、以下のようなオルト-ニトロベンジルカルバメートが含まれる。以下において、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ は、それぞれ式(2)の $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ に対応する。

[化6]



[0056]  $R^{16}$ は、H、メチル基、メトキシ基、2-ニトロベンジル基又は2, 6-ジニトロベンジル基であり、

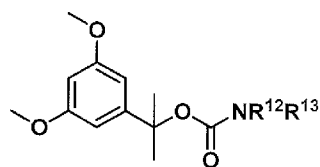
$R^{17}$ 及び $R^{18}$ は、それぞれH、メトキシ基又はニトロ基であり、

$R^{16}$ 及び $R^{17}$ は、互いに結合して環（例えばエチレンジオキシ環）を形成してもよく、

$R^{19}$ は、H、置換若しくは非置換のアルキル基、又は置換若しくは非置換のアリール基である。

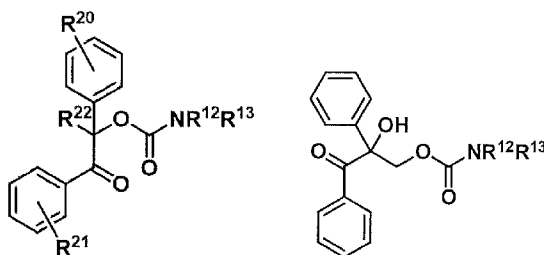
[0057] ベンジルカルバメートの他の例には、以下のような（ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルー3, 5-ジメトキシベンジルオキシ）カルボニル化合物が含まれる。

[化7]



[0058] ベンゾインカルバメートの例には、以下のような化合物が含まれる。

[化8]



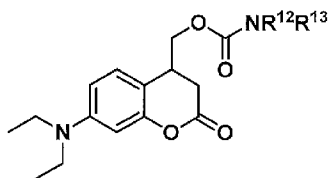
[0059]  $R^{20}$ は、H、4-メトキシ基、 $-SMe$ 、3, 5-メトキシ基、3, 4- $C_4H_4$  (2-Naphthyl) であり；

$R^{21}$ は、H又は3, 5-メトキシ基であり；

$R^{22}$ は、H又は3, 5-DiOMePhである。

[0060] クマリン構造を有するカルバメートの例には、以下のような化合物が含まれる。

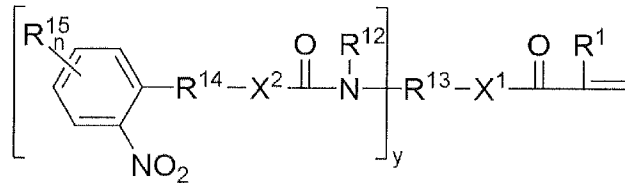
[化9]



[0061] これらの中でも、非イオン型の光塩基発生剤は、式(2)で表される化合物であることが好ましい。式(2)で表される化合物におけるカルバメートに由来する基は、ベンジルカルバメート又はベンゾインカルバメートに由来する基であることが好ましく、ベンジルカルバメートに由来する基であることがより好ましい。即ち、式(2)で表される化合物は、式(2-1)で表される化合物であることが特に好ましい。

[化10]

式(2-1)



[0062] 式(2-1)の $X^1$ 、 $R^1$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、式(2)の $X^1$ 、 $R^1$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ とそれぞれ同義である。

$X^2$ は、 $-O-$ 、又は $-NH-$ であり、好ましくは $-O-$ である。

$R^{14}$ は、置換若しくは非置換のアルキレン基であり、

$R^{15}$ は、ニトロ基又はアルコキシ基であり、

$n$ は、0～2の整数であり、

$y$ は、1～3の整数であり、好ましくは1である。

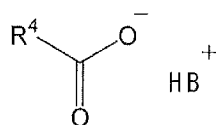
[0063] 式(2)で表される化合物は、例えば反応性イソシアネート官能基を有するエチレン性不飽和化合物（例えばイソシアナトアルキル（メタ）アクリレート）と、ヒドロキシル官能基を有する光解離性化合物（例えばベンジルアルコール）との反応によって調製されうる。

[0064] (イオン型の光塩基発生剤)

イオン型の光塩基発生剤は、例えば下記一般式(3)で示される化合物である。

[化11]

式(3)



[0065] 式(3)中、 $R^4$ は、水素、ハロゲン、水酸基、メルカプト基、スルフィド

基、シリル基、シラノール基、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アルコキシ基、アミド基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数7～15のアリールアルキル基、飽和脂肪族環、不飽和脂肪族環、芳香環又は有機基を表す。R<sup>4</sup>が環状構造の場合には、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0066] 式(3)中、HB<sup>+</sup>は、プロトン化した塩基を示し、例えばアミン、ピリジル基を含有する化合物、ヒドラジン化合物、アミド化合物、水酸化四級アンモニウム塩、メルカプト化合物、スルフィド化合物又はホスフィン化合物などの塩基性化合物である。HB<sup>+</sup>は、好ましくはアミノエチル化アクリル酸に由来する化合物、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、メタクリル酸2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル又はメタクリル酸1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルがプロトン化されたものである。

[0067] 中でも、イオン型の光塩基発生剤は、上記塩基と、ケトプロフェン、N-アセトキシフタルイミド誘導体、シアノアクリル酸ジチオフェンなどのイオン型添加剤が反応したものであることが好ましい。すなわち、イオン型の光塩基発生剤は、ケトプロフェン、N-アセトキシフタルイミド誘導体、シアノアクリル酸ジチオフェン等に由来する基を有することが好ましい。イオン型の光塩基発生剤は、具体的には、下記式で表される構造を有する化合物が挙げられる。下記式において、HB<sup>+</sup>は、式(3)のHB<sup>+</sup>と同様であり、R<sup>2</sup><sub>3</sub>は、H又はニトロ基である。



的には、架橋性（メタ）アクリル系重合体の $M_w/M_n$ は、2.0～8.0であることが好ましく、2.0～6.5であることがより好ましく、2.5～6.0であることがさらに好ましい。

[0072] 架橋性（メタ）アクリル系重合体の $M_w$ や $M_w/M_n$ は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）を用いて、標準ポリスチレン換算により測定することができる。GPCの分析条件は、以下に通りである。

自動注入装置：日本ウォーターズ社製、717 plus

ポンプ：日本ウォーターズ社製、515 HPLCポンプ

カラム：昭和電気社製 PL gel 10 $\mu$  MIXED-B, 7.5 x 300 mm（3本）

示差屈折率検出器：昭和電気社製、Shodex R-101

カラム校正：アジレント・テクノロジー社製、EasiCal PS-1  
ポリスチレン

溶離液：富士フィルム和光純薬社製、HPLC用テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

流速：1.0 ml/分

[0073] 架橋性（メタ）アクリル系重合体のガラス転移温度 $T_g$ は、特に制限されないが、十分な粘着性を得る観点では低いことが好ましく、例えば-80℃～10℃としうる。架橋性（メタ）アクリル系重合体の $T_g$ は、粘弾性試験機を用いて周波数1 Hzのせん断歪みを与えながら、温度領域-70℃～150℃、5℃/分の昇温速度でせん断モードにより粘弾性を測定し、 $\tan \delta$ （損失正接）のピークトップ温度をホモポリマーの $T_g$ とすることができる。

[0074] 厚み1～45  $\mu$ mの範囲内となるように調整した架橋性（メタ）アクリル系重合体からなる層に積算照射量7488 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射したときの、当該層の下記式で表される質量減少率は1.0%以上であり、好ましくは1.5%以上、より好ましくは2.0%以上、さらに好ましくは2.5%以上である。当該質量減少率の上限は特に限定されないが、例えば100

%未満とすることができる。

質量減少率 (%) = 照射前後の上記層の質量差 (g) / 照射前の上記層の質量 (g) × 100

[0075] 上記質量減少率が上記範囲内であると、架橋性（メタ）アクリル系重合体からなる層と被着体との間の界面破壊および上述のイオン架橋が生じ、加熱しなくても容易に剥離できるという効果と剥離後の再付着の抑制という効果を奏する。

上記質量減少率は、構造単位（A）～（C）の種類や含有量により制御することができる。

[0076] 合成方法について

本実施形態に係る架橋性（メタ）アクリル系重合体は、例えば構造単位（A）、（B）及び（C）を構成するモノマーを、開始剤の存在下で重合させて得ることができる。重合は、架橋性（メタ）アクリル系重合体の官能基と反応しない好適な溶媒、例えば、酢酸エチル、トルエン及びテトラヒドロフランの存在下で、又は好ましくは不存在下で行われ得る。

[0077] 開始剤は、光塩基発生剤を光分解させないラジカル開始剤であればよく、好ましくは熱開始剤である。熱開始剤の例には、過酸化ベンゾイル、過酸化ジベンゾイル、過酸化ジラウリル、過酸化シクロヘキサン、過酸化メチルエチルケトン、ヒドロペルオキシド等の過酸化物、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、2, 2, -アゾビス（イソブチロニトリル）及び2, 2' -アゾビス（2, 4 -ジメチルバレロニトリル）等が挙げられる。

[0078] 2. 粘着性組成物

本発明の一実施形態に係る粘着性組成物は、上記架橋性（メタ）アクリル系重合体を含む組成物であってもよい（第1の実施形態）；上記構造単位（A）、構造単位（B）及び構造単位（C）のうち一部を含む重合体 $\alpha$ と、残部を含む重合体 $\beta$ とを含む組成物であってもよい（第2の実施形態）。

[0079] 2-1. 重合体

粘着性組成物が重合体 $\alpha$ と重合体 $\beta$ を含む場合、例えば構造単位（A）を

含む重合体 $\alpha$ と、構造単位（B）を含む重合体 $\beta$ とを含み、これらの少なくとも一方が構造単位（C）をさらに含むことが好ましく；構造単位（A）と構造単位（C）を含む重合体 $\alpha$ と、構造単位（A）と構造単位（B）を含む重合体 $\beta$ とを含むことがより好ましい。

[0080] 重合体 $\alpha$ と重合体 $\beta$ を含む粘着性組成物において、重合体 $\alpha$ と重合体 $\beta$ の構造単位の総量に対する構造単位（A）、構造単位（B）及び構造単位（C）の含有量は、上記架橋性（メタ）アクリル系重合体の構造単位の総量に対する構造単位（A）、構造単位（B）及び構造単位（C）の含有量とそれぞれ同様としうる。重合体 $\alpha$ と重合体 $\beta$ の構造単位の総量に対する構造単位（A）、構造単位（B）、及び構造単位（C）の含有量は、重合体 $\alpha$ 、 $\beta$ のモノマー組成やそれらの組成物中の配合量によって調整されうる。

[0081] また、重合体 $\alpha$ と重合体 $\beta$ を含む粘着性組成物における構造単位（B）と構造単位（C）の含有比率C／B（モル比）は、上記架橋性（メタ）アクリル系重合体における構造単位（B）と構造単位（C）の含有比率（モル比）と同様としうる。

また、重合体 $\alpha$ と重合体 $\beta$ を含む粘着性組成物における構造単位（B）と構造単位（C）の合計含有量と構造単位（A）の含有量との比率（B＋C）／A（質量比）は、上記アクリル系重合体における構造単位（B）と構造単位（C）の合計比率（B＋C）／A（質量比）と同様としうる。

[0082] 粘着性組成物における上記架橋性（メタ）アクリル系重合体の含有量又は重合体 $\alpha$ 、 $\beta$ の合計含有量は、所望の粘着性と剥離性を示すものであれば特に制限されないが、例えば粘着性組成物の不揮発成分に対して10～100質量%、好ましくは30～100質量%、より好ましくは50～100質量%である。

[0083] 2－2．他の成分

本発明の一実施形態に係る粘着性組成物は、必要に応じて上記以外の他の成分をさらに含んでもよい。他の成分の例には、架橋剤、有機溶剤、粘着付与剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、難燃剤、防かび剤

、シランカップリング剤、充填剤、着色剤等が含まれ、好ましくは架橋剤又は有機溶剤が含まれる。

[0084] (架橋剤)

架橋剤は、上記架橋性（メタ）アクリル系重合体や重合体 $\alpha$ 、 $\beta$ をプレ架橋させる機能を有する。それにより、当該重合体を含む粘着性組成物の弾性率を一層高めうるため、光照射前の粘着性を一層高めつつ、光照射後の剥離性も一層高めうる。

[0085] 架橋剤は、上記構造単位（B）が有する酸性官能基（好ましくはカルボン酸基）と反応するものであればよい。そのような架橋剤の例には、有機金属錯体や、グリシジル基、イソシアネート基、カルボジイミド基、アジリジニル基及びオキサゾリル基から選択される架橋性基を2つ以上有する化合物等が含まれる。中でも、架橋反応が進みやすい等の観点から、有機金属錯体、グリシジル基を2つ以上有する化合物、イソシアネート基を2つ以上有する化合物が好ましい。

[0086] 有機金属錯体の例には、チタン系錯体、ジルコニウム系錯体、アルミニウム系錯体等が含まれ、好ましくはチタン系錯体である。チタン系錯体は、1分子中にTi—O—C結合を保有するものであり、このアルコキシ基を有することで、樹脂の分子間又は分子内架橋結合を強固にする役割を持つ。チタン系錯体としては、チタンアルコキシド、チタンアシレート等が挙げられ；チタンアルコキシドとしては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネートの他、トリエタノールアミンチタネート、チタニウムアセチルアセテート、チタニウムエチルアセトアセテート、チタニウムラクテート、オクチレングリコールチタネート、チタンテトラアセチルアセテート、リン酸チタン化合物等が含まれ、好ましくはチタニウムアセチルアセテートである。

[0087] イソシアネート基を2以上有する化合物の例には、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）等の脂肪族イソシアネート、イソホロンジイソシアネ

ート、シクロヘキシルジイソシアネート、水添化キシレンジイソシアネート（XD I）等の脂環族イソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート（MD I）、トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート（XD I）等の芳香族イソシアネートが挙げられる。中でも、脂肪族イソシアネートが架橋剤として好適に使用できる。

[0088] グリシジル基を2以上有する化合物の例には、1, 3-ビス（N, N'-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジール-m-キシリレンジアミン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン等が挙げられる。中でも、カルボキシル基との反応性の観点から、1, 3-ビス（N, N'-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサンが好ましい。

[0089] 架橋剤は、上記架橋性（メタ）アクリル系重合体の含有量又は重合体 $\alpha$ 、 $\beta$ の合計含有量100質量部に対して0.00~2.00質量部であることが好ましく、0.00~1.0質量部であることがより好ましく、0.00~0.030質量部であることがさらに好ましい。架橋剤の含有量が下限値以上であると、光照射前から上記重合体を適度に架橋させることができるため、光照射前の粘着力を一層高めやすく、光照射後の剥離性も一層高めやすい。架橋剤の含有量が上限値以下であると、構造単位（B）の酸性官能基が架橋剤との反応によって消費されすぎないため、光照射によるイオン架橋の形成が阻害されにくい。

[0090] （有機溶剤）

有機溶剤は、上記重合体の合成に用いられる溶媒であってよい。有機溶剤の例には、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が挙げられる。

[0091] 粘着性組成物は、液状であってもよいし、フィルム状（例えば基材上に保

持されたフィルム状)であってもよい。

[0092] 2-3. 物性

厚み1〜45  $\mu\text{m}$ の範囲内となるように調整した粘着性組成物の成形体(例えば粘着性組成物を含む粘着層)に積算照射量7488  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射したときの、当該成形体の下記式で表される質量減少率は、1.0%以上であり、好ましくは1.5%以上、より好ましくは2.0%以上、さらに好ましくは2.5%以上である。当該質量減少率の上限は特に限定されないが、例えば100%未満とすることができる。

質量減少率(%) = 照射前後の上記成形体の質量差(g) / 照射前の上記成形体の質量(g) × 100

[0093] 粘着性組成物の成形体の上記質量減少率が上記範囲内であると、上述の粘着性組成物と被着体との間の界面破壊および上述のイオン架橋が生じ、加熱しなくても容易に剥離できるという効果と剥離後の再付着の抑制という効果を奏する。

上記と同様に、上記質量減少率は、粘着性組成物中の架橋性(メタ)アクリル系重合体の含有量や、当該架橋性(メタ)アクリル系重合体中の構造単位(A)〜(C)の種類や含有量により制御することができる。

[0094] 3. 粘着性部材

本発明の一実施形態に係る粘着性部材は、上記粘着剤組成物を含む粘着層を有する。例えば、粘着性部材は、基材と、上記粘着剤組成物を含む粘着層とを含む粘着フィルムでありうる。また、粘着性部材は、基材と、上記粘着剤組成物を含む粘着層とを含む粘着テープでありうる。当該粘着フィルムや粘着テープは、半導体部品用途でありうる。

[0095] 基材としては、紙類、フィルム、布、不織布、金属箔等が挙げられる。フィルムは、好ましくは樹脂フィルムであり、その材料の例には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(カプロラクタム)

、ポリ（フッ化ビニリデン）、ポリラクチド、セルロースアセテート及びエチルセルロース等が含まれる。布、不織布は、綿、ナイロン、レーヨン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成繊維若しくは天然繊維、ガラス、セラミック材料等で構成された織布や不織布でありうる。また、基材側から照射する場合、基材は、光透過性又は透明であることが好ましい。

[0096] 粘着層は、基材の少なくとも一方の面上に配置されうる。粘着層の厚みは、用途にもよるが、例えば $1\sim300\mu\text{m}$ であり、好ましくは $1\sim30\mu\text{m}$ である。

[0097] 粘着層上には、必要に応じて剥離紙又は剥離フィルムが積層されてもよい。

[0098] 粘着フィルムは、基材上に粘着性組成物を塗布した後、乾燥させて形成してもよいし、離型シート上に形成した粘着性組成物を含む粘着層を、基材に転写して形成してもよい。乾燥は、粘着性組成物中の溶剤等の揮発成分を除去できる温度で行うことが好ましく、例えば $80\sim160^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましい。

[0099] 粘着性組成物が架橋剤を含む場合、上記重合体を、当該架橋剤でプレ架橋させてもよい。即ち、上記重合体の構造単位（B）が有する酸性官能基の一部と、架橋剤とを反応させて、上記重合体を架橋させてもよい。架橋剤による架橋は、通常、熱架橋である。加熱温度は、熱架橋できる程度の温度、例えば $80\sim160^{\circ}\text{C}$ としうる。

[0100] 4. 用途

上記粘着性組成物は、例えば被着体に一時的に接着させる用途に用いることができる。即ち、粘着性組成物の使用方法是、1）被着体に、粘着性組成物を含む粘着層を付与する工程と、2）粘着層に光を照射して、粘着層の粘着力を弱めて、被着体から粘着層をはがし取る工程とを含む。

[0101] 図2A及び2Bは、粘着フィルムの使用例を示す模式的な断面図である。同図では、粘着フィルム10は、基材11と、粘着層12とを有する。そして、粘着フィルム10の粘着層12上にデバイス20を載置して固定しても

よいし（図2 A参照）、支持基材30上に、粘着フィルム10の粘着層12を接着させ、基材11上に他の粘着剤40を介してデバイス20を載置して固定してもよい（図2 B参照）。図2 Aでは、基材11側から光を照射すればよく、図2 Bでは、支持基材30側から光を照射すればよい。

[0102] 被着体の種類は、特に制限されないが、例えばウエハやチップ、ガラス等でありうる。

[0103] 図2 Aに示されるような粘着フィルムは、例えば半導体製品の製造工程における工程フィルム、具体的にはバックグラインドフィルムやダイシングフィルムとして使用することができる。以下、上記粘着フィルムを用いてウエハのダイシングを行う方法について説明する。

[0104] まず、粘着フィルムの粘着層上に、ウエハを貼着する。この貼着状態で、ウエハにダイシング、洗浄、乾燥等の工程が行われる。この際、個片化されたチップは粘着層により充分に接着保持されているため、上記各工程の間にチップが脱落することはない。

[0105] 次に、各チップを粘着フィルムからピックアップして、所定の基台上にマウンティングする。この際、ピックアップに先立って、或いはピックアップ時に、基材を通して粘着層に光を照射する。それにより、粘着層の粘着力が、ピックアップが行える程度に低下する。

[0106] 照射する光は、光塩基発生剤が光分解しうる波長の光であればよく、例えば波長200～400nmの光であり、好ましくは紫外線（UV）や電子線（EB）でありうる。照射される光の照射量（積算光量）は、剥離できる程度であればよく、例えば10～9000mW/cm<sup>2</sup>としうる。

[0107] エキスパンディング工程の後、基材の下面から突き上げ針杆によりピックアップすべきチップを突き上げ、このチップを、例えば吸引コレットによりピックアップし、これを所定の基台上にマウンティングする。このとき、粘着力は充分に低下しているため、熱によるダメージの少ない良好な品質のチップを得ることができる。

## 実施例

[0108] 以下、実施例及び比較例を挙げて本開示を更に詳細に説明するが、本開示は何らこれに制約されるものではない。なお、実施例及び比較例の部数は、特に断りが無い場合、質量基準である。

[0109] 1. モノマー材料

(構造単位 (A))

- ・ アクリル酸ブチル
- ・ アクリル酸2-エチルヘキシル

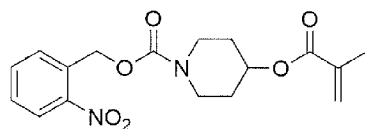
[0110] (構造単位 (B))

- ・ アクリル酸
- ・ 2-アクリロイロキシエチル-コハク酸 (共栄社化学社製 H O A - M S (N))
- ・ メタクリル酸4-ヒドロキシフェニル (大阪有機化学工業社製 H Q M A - H)

[0111] (構造単位 (C))

- ・ 4-(メタクリロイルオキシ)ピペリジン-1-カルボン酸(2-ニトロフェニル)メチル (富士フィルム和光純薬社製、W P B G - 1 6 5、下記式参照)

[化13]



[0112] 2. ポリマー溶液の調製

<ポリマー溶液1の調製>

アクリル酸ブチル 8.0 g、アクリル酸 0.20 g 及び酢酸エチル 21 g を混合し、次いで 4-(メタクリロイルオキシ)ピペリジン-1-カルボン酸(2-ニトロフェニル)メチル (富士フィルム和光純薬株式会社製、W P B G - 1 6 5) 1.0 g を溶解させて、モノマー溶液を得た。

一方、酢酸エチル 10 g に 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (富士フィルム和光純薬株式会社製、V-65) 0.18 g 溶解させて、開始剤溶液を得た。

そして、窒素雰囲気下で 50℃ に加熱した上記モノマー溶液に、上記開始剤溶液を 565 μL 加えた。これを攪拌しながら窒素雰囲気下で 1 時間加熱した後、再度、開始剤溶液を 565 μL 加え、さらに 7 時間加熱した。これを室温まで放冷し、14 時間以上静置した後、再び窒素雰囲気下、攪拌しながら 50℃ で 9 時間加熱して、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液 1 を得た。

[0113] <ポリマー溶液 2 の調製>

アクリル酸を 0.33 g、モノマー溶液における酢酸エチルを 23 g、4-(メタクリロイルオキシ)ピペリジーン-1-カルボン酸 (2-ニトロフェニル)メチルを 1.6 g に変更した以外はポリマー溶液 1 と同様にして、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液 2 を得た。

[0114] <ポリマー溶液 3 の調製>

アクリル酸を 0.45 g、モノマー溶液における酢酸エチルを 23 g、4-(メタクリロイルオキシ)ピペリジーン-1-カルボン酸 (2-ニトロフェニル)メチルを 2.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液 3 を得た。

[0115] <ポリマー溶液 4 の調製>

アクリル酸ブチル 8.0 g、2-アクリロイルオキシエチルーコハク酸 (共栄社化学社製 HOA-MS (N)) 0.61 g 及び酢酸エチル 23 g を混合し、次いで 4-(メタクリロイルオキシ)ピペリジーン-1-カルボン酸 (2-ニトロフェニル)メチル (富士フィルム和光純薬株式会社製、WPBG-165) 1.0 g を溶解させ、モノマー溶液を得た。

一方、酢酸エチル 10 g に 2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 0.18 g 溶解させて、開始剤溶液を得た。

そして、窒素雰囲気下で 65℃ に加熱した上記モノマー溶液に、上記開始

剤溶液 565  $\mu$ L を加えた。これを攪拌しながら窒素雰囲気下で 1 時間加熱した後、再度、開始剤溶液を 565  $\mu$ L 加え、さらに 7 時間加熱した。これを室温まで放冷し、14 時間以上静置した後、再び窒素雰囲気下、攪拌しながら 65℃ で 9 時間加熱して、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液 4 を得た。

[0116] <ポリマー溶液 5 の調製>

アクリル酸 0.20 g をメタクリル酸 4-ヒドロキシフェニル（大阪有機化学工業社製 HQMA-H）0.50 g に変更し、且つモノマー溶液における酢酸エチルを 23 g に変更した以外はポリマー溶液 1 と同様にして、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液 5 を得た。

[0117] <ポリマー溶液 6 の調製>

アクリル酸ブチルをアクリル酸 2-エチルヘキシル 8.0 g に変更した以外はポリマー溶液 1 と同様にして、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液 6 を得た。

[0118] <ポリマー溶液 7 の調製>

アクリル酸ブチルをアクリル酸 2-エチルヘキシル 8.0 g、アクリル酸を 0.46 g に変更した以外はポリマー溶液 3 と同様にして、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液 7 を得た。

[0119] <ポリマー溶液 8 の調製>

アクリル酸を配合しなかった以外はポリマー溶液 1 と同様にして、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液 8 を得た。

[0120] <ポリマー溶液 9 の調製>

モノマー溶液における酢酸エチルを 20 g に変更し、4-（メタクリロイルオキシ）ピペリジン-1-カルボン酸（2-ニトロフェニル）メチルを配合しなかった以外はポリマー溶液 1 と同様にして、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液 9 を得た。

[0121] <ポリマー溶液 10 の調製>

アクリル酸を 0.05 g、4-（メタクリロイルオキシ）ピペリジン-1

ーカルボン酸（2-ニトロフェニル）メチルを0.25 gに変更した以外はポリマー溶液1と同様にして、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液10を得た。

[0122] <ポリマー溶液11の調製>

アクリル酸0.20 gをメタクリル酸4-ヒドロキシフェニル（大阪有機化学工業社製HQMA-H）1.1 gに変更し、4-（メタクリロイルオキシ）ピペリジーン-1-カルボン酸（2-ニトロフェニル）メチル（富士フィルム和光純薬株式会社製、WPBG-165）1.0 gをN-〔3-（ジメチルアミノ）プロピル〕アクリルアミド1.0 gに変更し、且つモノマー溶液における酢酸エチルの量を22 gに変更した以外はポリマー溶液1と同様にして、アクリル系重合体を含むポリマー溶液11を得た。

[0123] <ポリマー溶液12の調製>

アクリル酸0.20 gをメタクリル酸4-ヒドロキシフェニル（大阪有機化学工業社製HQMA-H）1.1 gに変更し、4-（メタクリロイルオキシ）ピペリジーン-1-カルボン酸（2-ニトロフェニル）メチル（富士フィルム和光純薬株式会社製、WPBG-165）1.0 gをメタクリル酸2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル1.0 gに変更し、且つモノマー溶液における酢酸エチルの量を22 gに変更した以外はポリマー溶液1と同様にして、アクリル系重合体を含むポリマー溶液12を得た。

[0124] <ポリマー溶液αの調製>

アクリル酸ブチル8.0 gと、4-（メタクリロイルオキシ）ピペリジーン-1-カルボン酸（2-ニトロフェニル）メチル（富士フィルム和光純薬社製WPBG-165）2.0 g、及び酢酸エチル23 gを混合し、モノマー溶液を得た。

また、酢酸エチル10 gに2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（富士フィルム和光純薬社製、V-65）0.18 gを溶解させて、開始剤溶液を得た。

また、窒素雰囲気下で50℃に加熱したモノマー溶液に、565 μLの上

記開始剤溶液を加えた。これらを攪拌しながら窒素雰囲気下で1時間加熱した後、再度開始剤溶液を各565  $\mu$ L加え、さらに7時間加熱した。室温まで放冷し、14時間以上静置した後、再び窒素雰囲気下、攪拌しながら50℃で9時間加熱して、架橋性アクリル系重合体を含むポリマー溶液 $\alpha$ を得た。

[0125] <ポリマー溶液 $\beta$ の調製>

アクリル酸ブチル8.0 g、アクリル酸0.47 g及び酢酸エチル20 gを混合して、モノマー溶液を得た。

また、酢酸エチル10 gに2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(富士フィルム和光純薬社製、V-65)0.18 gを溶解させて、開始剤溶液を得た。

また、窒素雰囲気下で50℃に加熱したモノマー溶液に、565  $\mu$ Lの上記開始剤溶液を加えた。これらを攪拌しながら窒素雰囲気下で1時間加熱した後、再度開始剤溶液を各565  $\mu$ L加え、さらに7時間加熱した。室温まで放冷し、14時間以上静置した後、再び窒素雰囲気下、攪拌しながら50℃で9時間加熱して、アクリル系重合体を含むポリマー溶液 $\beta$ を得た。

[0126] <評価>

得られたポリマー溶液1～12、 $\alpha$ 及び $\beta$ の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)及び分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)を、以下の方法で測定した。

[0127] (分子量測定)

得られたポリマーのM<sub>w</sub>及びM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)を用いて、標準ポリスチレン換算により測定した。GPCの分析条件を以下に記す。

[0128] [ポリマー溶液1～10、 $\alpha$ 及び $\beta$ ]

自動注入装置：日本ウォーターズ社製、717 plus

ポンプ：日本ウォーターズ社製、515 HPLCポンプ

カラム：昭和電工社製 PL gel 10 $\mu$  MIXED-B, 7.5 x 300 mm (3本)

示差屈折率検出器：昭和電工社製、Shodex R-101

カラム校正：アジレント・テクノロジー社製、EasiCal PS-1  
ポリスチレン

溶離液：富士フイルム和光純薬社製、HPLC用テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

流速：1.0 ml/分

[0129] [ポリマー溶液 11 及び 12]

自動注入装置：日本ウォーターズ社製、717 plus

ポンプ：フロム社製、KP-22-13 デュアルポンプ

カラム：東ソー社製 TSK gel 9μ Super AWM-H, 6  
.0 x 150 mm (2本)

示差屈折率検出器：昭和電工社製、Shodex RI-101

カラム校正：アジレント・テクノロジー社製、EasiVial PS-  
H ポリスチレン

溶離液：富士フイルム和光純薬社製、GPC用ジメチルホルムアミド, 1  
0 mM LiBr 添加

カラム温度：40℃

流速：0.6 ml/分

[0130] ポリマー溶液 1～12、 $\alpha$  及び  $\beta$  の重合体組成及び物性値を、表 1 に示す  
。

[0131]

[表1]

| ポリマー溶液<br>No. | 構造単位 (A)<br>(質量%) |                    | 構造単位 (B)<br>(質量%) |           |      | 構造単位 (C)<br>(質量%) |                            |                              | Mw        | Mw/Mn |
|---------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----------|------|-------------------|----------------------------|------------------------------|-----------|-------|
|               | アクリル酸<br>ブチル      | アクリル酸<br>2-エチルヘキシル | アクリル酸             | HOA-MS(N) | HQMA | WPBG-165          | N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド | メタクリ酸2,6,6-<br>トリメチル-4-ヒドロキシ |           |       |
| 1             | 87.0              |                    | 2.2               |           |      | 10.9              |                            |                              | 866,000   | 3.3   |
| 2             | 80.6              |                    | 3.3               |           |      | 16.1              |                            |                              | 719,000   | 2.9   |
| 3             | 76.6              |                    | 4.3               |           |      | 19.1              |                            |                              | 646,000   | 3.0   |
| 4             | 83.3              |                    |                   | 6.3       |      | 10.4              |                            |                              | 1,020,000 | 5.8   |
| 5             | 84.2              |                    |                   |           | 5.3  | 10.5              |                            |                              | 644,000   | 2.6   |
| 6             |                   | 86.9               | 2.2               |           |      | 10.9              |                            |                              | 467,000   | 2.9   |
| 7             |                   | 76.5               | 4.4               |           |      | 19.1              |                            |                              | 260,000   | 2.5   |
| 8             | 88.8              |                    |                   |           |      | 11.2              |                            |                              | 792,000   | 3.2   |
| 9             | 97.6              |                    | 2.4               |           |      |                   |                            |                              | 755,000   | 4.3   |
| 10            | 96.4              |                    | 0.6               |           |      | 3.0               |                            |                              | 951,000   | 3.7   |
| 11            | 79.2              |                    |                   |           | 10.9 |                   | 9.9                        |                              | 662,000   | 6.1   |
| 12            | 76.2              |                    |                   |           | 13.3 |                   |                            | 10.5                         | 764,000   | 3.0   |
| α             | 80.0              |                    |                   |           |      | 20.0              |                            |                              | 563,000   | 2.6   |
| β             | 94.5              |                    | 5.5               |           |      |                   |                            |                              | 793,000   | 4.3   |

[0132] 3. 粘着フィルムの作製及び評価

(実施例1、3、4、6、7、9、10及び比較例1～3)

表2に示されるポリマー溶液を、基材（PEN（ポリエチレンナフタレート）フィルム、東洋紡社製テオネックスQ83C、厚み50μm）上に塗布

し、オーブン中120℃で5分間乾燥させた。それにより、表2に示される厚みの粘着層を有する粘着フィルムを得た。

[0133] (実施例2)

酢酸エチル9.9gに、架橋剤（マツモトファインケミカル社製オルガチックスTC-401、チタンテトラアセチルアセトネート、成分濃度65質量%）0.1gを混合し、架橋剤溶液を調製した。この架橋剤溶液0.033gを、5.0gのポリマー溶液1に加えて十分に混合し、架橋性アクリル系重合体と架橋剤とを含む粘着性組成物を得た。架橋剤の含有量は、架橋性アクリル系重合体100質量部に対して0.015質量部であった。そして、得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、粘着フィルムを得た。

[0134] (実施例5)

ポリマー溶液3を、基材（PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、東レ社製ルミラー#100-U34、厚み100μm）上に塗布し、オーブン中120℃で5分間乾燥させた。それにより、厚み7μmの粘着層を有する粘着フィルムを得た。

[0135] (実施例8)

得られたポリマー溶液αを3.0gと、ポリマー溶液βを2.4gとを混合して、粘着性組成物を得た。得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、厚み7μmの粘着層を有する粘着フィルムを得た。

[0136] (実施例11)

得られたポリマー溶液αを2.3gと、ポリマー溶液βを2.7gとを混合して、粘着性組成物を得た。得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、厚み8μmの粘着層を有する粘着フィルムを得た。

[0137] (実施例12)

得られたポリマー溶液αを4.1gと、ポリマー溶液βを1.2gとを混合して、粘着性組成物を得た。得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、厚み6μmの粘着層を有する粘着フィルムを得た。

## [0138] (実施例 13)

酢酸エチル 3.0 g に、イオン型添加剤である 2-（9-オキソキサンテン-2-イル）プロピオン酸 0.38 g を混合し、溶液を調製した。この溶液を、7.0 g のポリマー溶液 11 に加えて十分に混合して、アクリル系重合体の N-〔3-（ジメチルアミノ）プロピル〕アクリルアミドに 2-（9-オキソキサンテン-2-イル）プロピオン酸を反応させて、架橋性アクリル系重合体を含む粘着性組成物を得た。2-（9-オキソキサンテン-2-イル）プロピオン酸の添加量は、アクリル系重合体 100 質量部に対して 17 質量部であった。そして、得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、粘着フィルムを得た。

## [0139] (実施例 14)

酢酸エチル 3.2 g に、イオン型添加剤である ケトプロフェン 0.37 g を混合し、溶液を調製した。この溶液を、2.5 g のポリマー溶液 12 に加えて十分に混合して、アクリル系重合体の メタクリル酸 2, 2, 6, 6-テトラメチルー 4-ピペリジルに ケトプロフェンを反応させて、架橋性アクリル系重合体を含む粘着性組成物を得た。ケトプロフェンの添加量は、アクリル系重合体 100 質量部に対して 43 質量部であった。そして、得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、粘着フィルムを得た。

## [0140] (評価)

実施例 1～14 及び比較例 1～3 の粘着フィルムの剥離力を、以下の方法で測定した。

## [0141] (剥離力試験)

幅 25 mm の粘着フィルムを、水スライドガラス（松浪硝子工業社製、S7213）上に配置することにより、試料を作製した。光照射ありの場合は後述する光照射方法に則して光照射をした後、剥離試験機（東洋精機製作所社製、ストログラフ E-S）を用いて、粘着フィルムをガラスから剥離角度 180° で 300 mm/分の速度で剥離する試験を行った。1 サンプルにつき 3 枚の試料を測定し（n=3）、その平均値を算出した。

## [0142] 光照射方法

光の照射にはLED照明機器（パイフotonクス社製、HLKK60）を用いた。試料に照射される光のスポットの直径が1 cmとなるようにLED照明機器を試料から8.5 cm離し、LED照明機器と試料の距離を保ちながら試料を移動させ、試料全面に十分に照射した。光の照射方向（すなわち、光をガラス側から照射したか、粘着フィルムの基材側から照射したか）は、表2に記載した。

なお、試料に照射される光の強度は、照度計（EIT社製、UV PowerPuck II）を用いたところ、照度計とLED照明機器が8.5 cmの距離で照射したときのUVAの強度が1926 mW/cm<sup>2</sup>、光のスポットの直径が1 cm、照度計の検出器の直径が2 cmであったことから、7705 mW/cm<sup>2</sup>と換算した。

[0143] 実施例1～14及び比較例1～3の粘着フィルムの評価結果を表2に示す。なお、表2において、実施例8、11及び12については、各構造単位の含有量は、重合体 $\alpha$ 、 $\beta$ の構造単位の総量に対する比率（質量部）を示す。

[0144]

[表2]

| 試料    | ポリマー溶液の種類 | 構造単位 (A)     |                     | 構造単位 (B)             |       | 構造単位 (C)                          |                                   | 架橋剤       | イオン重合剤                |                          | 膜厚 (μm) | 150 μm 厚 (N/25 mm) |               |
|-------|-----------|--------------|---------------------|----------------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------|--------------------------|---------|--------------------|---------------|
|       |           | アクリル酸<br>ブチル | メタクリル酸<br>2-エチルヘキシル | アクリル酸<br>HC(A)-KS(N) | HQ(A) | WPC-165<br>N-(2-エチルヘキシル)<br>アクリル酸 | 架橋剤 2,2,6,6-<br>テトラメチル-4,4'-ビピリジン |           | TC-401 架橋剤<br>(架橋剤) % | 2-エチルヘキシル<br>(2-エチルヘキシル) |         | 架橋剤<br>厚 (μm)      | 架橋剤<br>厚 (μm) |
| 実施例1  | PEN       | 1            | 100.0               | 2.5                  | 12.5  | 13.87                             | 1.0                               | 865,000   | 3.3                   | 0.015                    | 5       | 9.4                | 1.7           |
| 実施例2  | PEN       | 1            | 100.0               | 2.5                  | 12.5  | 13.87                             | 1.0                               | 865,000   | 3.3                   | 0.015                    | 7       | 8.9                | 0.8           |
| 実施例3  | PEN       | 2            | 100.0               | 4.1                  | 20.0  | 19.4/80.6                         | 1.0                               | 719,000   | 2.9                   | 0.015                    | 7       | 12.4               | 0.3           |
| 実施例4  | PEN       | 3            | 100.0               | 5.6                  | 25.0  | 23.6/76.6                         | 0.9                               | 645,000   | 3.0                   | 0.015                    | 7       | 15.5               | 0.25以下        |
| 実施例5  | PEN       | 3            | 100.0               | 5.6                  | 25.0  | 23.6/76.6                         | 0.9                               | 645,000   | 3.0                   | 0.015                    | 6       | 10.4               | 0.25以下        |
| 実施例6  | PEN       | 4            | 100.0               | 7.5                  | 12.5  | 16.7/83.3                         | 1.0                               | 1,020,000 | 5.8                   | 0.015                    | 5       | 5.9                | 2.7           |
| 実施例7  | PEN       | 5            | 100.0               | 6.3                  | 12.5  | 15.8/84.2                         | 1.0                               | 644,000   | 2.6                   | 0.015                    | 6       | 15.5               | 0.5           |
| 実施例8  | PEN       | 6            | 46.5                | 11.6                 | 11.6  | 12.0/87.1                         | 0.8                               | 563,000   | 2.6                   | 0.015                    | 7       | 14.7               | 1.6           |
| 実施例9  | PEN       | 6            | 53.5                | 11.6                 | 11.6  | 12.0/87.1                         | 0.8                               | 563,000   | 2.6                   | 0.015                    | 6       | 7.7                | 1.1           |
| 実施例10 | PEN       | 7            | 100.0               | 2.5                  | 12.5  | 13.1/86.9                         | 1.0                               | 467,000   | 2.9                   | 0.015                    | 5       | 15.8               | 0.25以下        |
| 実施例11 | PEN       | 7            | 100.0               | 5.8                  | 25.0  | 23.5/76.5                         | 0.9                               | 260,000   | 2.5                   | 0.015                    | 8       | 10.3               | 1.8           |
| 実施例12 | PEN       | 8            | 62.7                | 3.7                  | 17.4  | 11.5/88.5                         | 0.5                               | 793,000   | 4.3                   | 0.015                    | 6       | 9.9                | 0.3           |
| 実施例13 | PEN       | 8            | 69.8                | 3.8                  | 17.4  | 11.5/88.5                         | 0.5                               | 793,000   | 4.3                   | 0.015                    | 6       | 9.9                | 0.3           |
| 実施例14 | PEN       | 11           | 100.0               | 13.8                 | 13.8  | 26.5/73.2                         | 1.0                               | 652,000   | 6.1                   | 0.015                    | 12      | 9.8                | 0.25以下        |
| 実施例15 | PEN       | 12           | 100.0               | 17.5                 | 17.5  | 23.5/76.2                         | 1.0                               | 764,000   | 3.0                   | 0.015                    | 7       | 1.8                | 0.25以下        |
| 比較例1  | PEN       | 8            | 100.0               | 2.5                  | 12.5  | 11.2/88.8                         | —                                 | 793,000   | 3.2                   | —                        | 6       | 5.5                | 5.3           |
| 比較例2  | PEN       | 9            | 100.0               | 2.5                  | 12.5  | 2.4/97.6                          | —                                 | 755,000   | 4.3                   | —                        | 6       | 8.3                | 8.6           |
| 比較例3  | PEN       | 10           | 100.0               | 0.6                  | 3.1   | 3.6/96.4                          | 1.1                               | 951,000   | 3.7                   | —                        | 6       | 4.7                | 8.2           |

※ 1 : 架橋性アクリル系重合体中の構造単位 (A) を 100 質量部としたときの、各構造単位の質量部

※ 2 : 架橋性アクリル系重合体 100 質量部に対する架橋剤の質量部

[0145] 表 2 に示されるように、構造単位 (A)、(B)、(C) を所定の比率で含む架橋性アクリル系重合体又は粘着性組成物を用いた実施例 1 ~ 14 の粘着フィルムは、光照射前は高い粘着性を示すものの、光照射後には粘着性が

低下し、良好な剥離性を示すことがわかる。

[0146] 特に、構造単位（A）、（B）を含む重合体 $\alpha$ と、構造単位（A）、（C）を含む重合体 $\beta$ とのブレンドでも、構造単位（A）、（B）、（C）を含む架橋性アクリル系重合体を用いた場合と同様に、良好な剥離性を示すことがわかる（実施例1と、実施例8、10又は11との対比）。

[0147] また、構造単位（C）の含有量をさらに高めることで、光照射後の剥離性が一層高まることがわかる（実施例1、3及び4の対比）。

[0148] また、構造単位（B）と構造単位（C）の合計比率（B+C）／Aを10／90～30／70（質量比）とすることで、光照射前の粘着性と光照射後の剥離性が一層高まることがわかる（実施例1、3及び4の対比）。

[0149] また、構造単位（B）と構造単位（C）のモル比C／Bを0.4～2.5とすることで、光照射後の剥離性が一層高まることがわかる（実施例8、11及び12の対比）。

[0150] また、架橋剤をさらに含むことで、光照射前の粘着性と光照射後の剥離性が一層高まることがわかる（実施例1と2の対比）。

[0151] これに対し、構造単位（B）を含まない架橋性アクリル系重合体を用いた比較例1の粘着フィルムや構造単位（C）を含まないアクリル系重合体を用いた比較例2の粘着フィルム、構造単位（C）の量が少ない架橋性アクリル系重合体を用いた比較例3の粘着フィルムは、いずれも光照射後に粘着性がほとんど低下せず、剥離性が低いことがわかる。特に、比較例3の粘着フィルムは、（実施例1、3及び4とは異なり）光照射後のほうが光照射前よりも粘着性がむしろ増し、剥離しにくくなることがわかる。これは、光照射前の弾性率が低すぎることで、光照射しても弾性率の増加と共に剥離力も高まるためと推測される（図1参照）。

[0152] 4. 粘着フィルムの光照射前後の質量変化率の評価

（実施例15～19、21、22及び比較例4～6）

表3に示されるポリマー溶液を、シリコーン離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、オーブン中120℃で5分間乾燥させ

た。それにより、表3に示される厚みの粘着層を形成した。このとき、粘着層の厚みが1～45  $\mu\text{m}$ の範囲内となるように調整した。得られた粘着層をアルミ箔（基材）上に転写し、粘着フィルムを得た。

[0153] （実施例20）

得られたポリマー溶液 $\alpha$ を3.0 gと、ポリマー溶液 $\beta$ を2.4 gとを混合して、粘着性組成物を得た。得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例15と同様にして、粘着フィルムを得た。

[0154] （実施例23）

得られたポリマー溶液 $\alpha$ および $\beta$ の質量比が実施例11と同じになるように、ポリマー溶液 $\alpha$ を2.0 gと、ポリマー溶液 $\beta$ を2.4 gとを混合して、粘着性組成物を得た。得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例15と同様にして、粘着フィルムを得た。

[0155] （実施例24）

得られたポリマー溶液 $\alpha$ を4.1 gと、ポリマー溶液 $\beta$ を1.2 gとを混合して、粘着性組成物を得た。得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例15と同様にして、粘着フィルムを得た。

[0156] （実施例25）

酢酸エチル3.0 gに、イオン型添加剤である2-（9-オキソキサンテン-2-イル）プロピオン酸0.38 gを混合し、溶液を調製した。この溶液を、7.0 gのポリマー溶液11に加えて十分に混合して、アクリル系重合体のN-〔3-（ジメチルアミノ）プロピル〕アクリルアミドに2-（9-オキソキサンテン-2-イル）プロピオン酸を反応させて、架橋性アクリル系重合体を含む粘着性組成物を得た。2-（9-オキソキサンテン-2-イル）プロピオン酸の添加量は、アクリル系重合体100質量部に対して17質量部であった。そして、得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例15と同様にして、粘着フィルムを得た。

[0157] （実施例26）

酢酸エチル3.2 gに、ケトプロフェン0.37 gを混合し、溶液を調製

した。この溶液を、2.5 gのポリマー溶液12に加えて十分に混合することにより、アクリル系重合体のメタクリル酸2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルにケトプロフェンを反応させて、架橋性アクリル系重合体を含む粘着性組成物を得た。ケトプロフェンの含有量は、アクリル系重合体100質量部に対して43質量部であった。そして、得られた粘着性組成物を用いた以外は実施例15と同様にして、粘着フィルムを得た。

[0158] 実施例15～26及び比較例4～6の粘着フィルムの、光照射に伴う質量減少を、以下の方法で測定した。

[0159] (質量減少の評価)

粘着フィルムの粘着層に、後述する光照射方法で光照射した後、光の照射前後での粘着層の質量を測定した。質量減少率(%)を下記の式の通り定義し、算出した。

質量減少率(%) = 光照射前後の粘着層の質量差(g) / 光照射前の粘着層の質量(g) × 100

質量減少が大きいほど界面剥離が生じやすく、剥離性が高いことを意味する。

[0160] 光照射方法

光の照射には、コンベア式無電極UV照明装置(ヘレウス社製、CV-110Q-G)を用いた。照度計(EIT社製、UV PowerPuck II)を用いたところ、UVAの積算照射量が7488 mJ/cm<sup>2</sup>であった。

[0161] 実施例15～26及び比較例4～6の粘着フィルムの評価結果を表3に示す。

[0162]

[表3]

| 架橋性アクリル系重合体又はアクリル系重合体 |               |                    |                     |      |          |                         |                               |            |           |           |           |           |           |        |                             |  |
|-----------------------|---------------|--------------------|---------------------|------|----------|-------------------------|-------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------------------------|--|
| ポリマー溶液<br>濃度          | 構造単位 (A)      |                    | 構造単位 (B)            |      | 構造単位 (C) |                         | イオン型添加剤                       |            | 質量(μg)    |           | 照射後       |           |           |        | 照射前後の<br>粘着性の<br>変化率<br>(%) |  |
|                       | アクリル酸<br>ブタール | アクリル酸<br>2-エチルヘキシル | アクリル酸<br>100-VSt(n) | HQMA | WPSt-16S | N-(3-イソブチル)<br>アセリド付重合体 | 2-(9-オクチルチオ)-<br>2-(4-フルオリル)酸 | 厚み<br>(μm) | 基材<br>(A) | 基材<br>(B) | 基材<br>(C) | 基材<br>(D) | 基材<br>(E) |        |                             |  |
| 実施例15                 | 1             | 100.0              | 2.5                 |      | 12.5     |                         |                               | 22         | 3,2744    | 4,0892    | 0.8145    | 4,0675    | 0.7931    | 0.0217 | 2.7                         |  |
| 実施例16                 | 2             | 100.0              | 4.1                 |      | 20.0     |                         |                               | 21         | 3,6749    | 4,5202    | 0.6453    | 4,4662    | 0.5913    | 0.0340 | 8.4                         |  |
| 実施例17                 | 3             | 100.0              | 5.6                 |      | 25.0     |                         |                               | 12         | 4,4809    | 4,3270    | 0.4361    | 4,2872    | 0.2963    | 0.1989 | 32.1                        |  |
| 実施例18                 | 4             | 100.0              |                     | 7.5  | 12.5     |                         |                               | 27         | 3,4219    | 4,3374    | 0.6255    | 3,9899    | 0.5800    | 0.0175 | 7.7                         |  |
| 実施例19                 | 5             | 100.0              |                     |      | 6.3      | 12.5                    |                               | 15         | 4,5365    | 5,1533    | 0.6266    | 5,1069    | 0.5704    | 0.0564 | 9.0                         |  |
| 実施例20                 | 6             | 46.5               |                     |      | 11.6     |                         |                               | 18         | 3,2694    | 3,9397    | 0.6703    | 3,8780    | 0.6086    | 0.0617 | 9.2                         |  |
| 実施例21                 | 7             | 53.5               |                     |      | 12.5     |                         |                               | 25         | 3,6076    | 4,2734    | 0.6658    | 4,2367    | 0.6391    | 0.0367 | 5.5                         |  |
| 実施例22                 | 8             | 100.0              |                     |      | 25.0     |                         |                               | 18         | 3,6620    | 3,9664    | 0.3044    | 3,6594    | 0.1374    | 0.1070 | 35.2                        |  |
| 実施例23                 | 9             | 37.3               |                     |      | 9.3      |                         |                               | 28         | 3,7623    | 4,3508    | 0.5885    | 4,3323    | 0.5706    | 0.0179 | 3.0                         |  |
| 実施例24                 | 10            | 62.7               |                     |      | 3.7      |                         |                               |            |           |           |           |           |           |        |                             |  |
| 実施例25                 | 11            | 30.2               |                     |      | 1.8      |                         |                               | 14         | 3,5554    | 3,9840    | 0.4186    | 3,9545    | 0.3891    | 0.0205 | 7.0                         |  |
| 実施例26                 | 12            | 100.0              |                     |      | 13.8     |                         |                               | 15         | 3,8055    | 4,3854    | 0.5799    | 4,3114    | 0.5055    | 0.0740 | 12.8                        |  |
| 比較例1                  | 13            | 100.0              |                     |      | 17.5     |                         | 13.8                          | 43         | 3,1218    | 3,5917    | 0.4579    | 3,4868    | 0.3630    | 0.1049 | 22.4                        |  |
| 比較例2                  | 14            | 100.0              |                     |      | 12.7     |                         |                               | 25         | 3,9450    | 4,4403    | 0.9033    | 4,8169    | 0.8729    | 0.0304 | 3.4                         |  |
| 比較例3                  | 15            | 100.0              |                     | 2.5  |          |                         |                               | 26         | 4,6534    | 5,2054    | 0.5020    | 5,2036    | 0.5502    | 0.0018 | 0.3                         |  |
| 比較例4                  | 16            | 100.0              |                     | 0.6  |          |                         |                               | 30         | 4,8915    | 3,5827    | 0.7011    | 3,5764    | 0.6948    | 0.0063 | 0.9                         |  |

[0163] 表3に示されるように、構造単位（A）、（B）、（C）を所定の比率で含む架橋性アクリル系重合体又は粘着性組成物を用いた実施例15～22の粘着フィルムは、照射による質量変化率が1.0%よりも多いことがわかる。

[0164] これに対し、構造単位（C）の量が少ない架橋性アクリル系重合体を用いた比較例6の粘着フィルムは、光照射による質量変化率が1.0%より少ないことがわかる。

また、構造単位（B）を含まない比較例4（表2での比較例1に相当）は質量変化率が1.0%以上であるため、構造単位（C）中の保護基が脱離して副生ガスが発生していると考えられるが、上記の通り、光照射後に粘着性がほとんど低下せず、剥離性が低い。これは、本発明の効果を得るためには、副生ガスの発生だけでなく、構造単位（C）から生成した塩基と、構造単位（B）が有する酸性官能基とが酸・塩基反応してイオン架橋を形成することが重要であることを示す。

[0165] 本出願は、2022年6月3日出願の特願2022-90893に基づく優先権を主張する。当該出願明細書及び図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

### 産業上の利用可能性

[0166] 本発明によれば、良好な粘着性を有し、且つ被着体へのダメージを低減しつつ、低温でも良好に剥離できる架橋性（メタ）アクリル系重合体を提供することができる。そのため、各種製品の製造工程に使用される工程フィルム、特に低温での剥離が求められる工程フィルムに好適である。

### 符号の説明

- [0167]
- 10 粘着フィルム
  - 11 基材
  - 12 粘着層
  - 20 デバイス
  - 30 支持基材
  - 40 他の粘着剤

## 請求の範囲

- [請求項1]           (メタ) アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位 (A) と、  
                    酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位 (B) と、  
                    光照射により分解して塩基を生成すると共に、ガスを発生する光塩基発生剤に由来する構造単位 (C) と、  
                    を有する架橋性 (メタ) アクリル系重合体であって、  
                    前記架橋性 (メタ) アクリル系重合体中の構造単位の総量に対して、  
                    前記構造単位 (A) の含有量が、60.0質量%以上であり、  
                    前記構造単位 (B) の含有量が、1.0質量%以上であり、  
                    前記構造単位 (C) の含有量が、6.0質量%以上であり、且つ  
                    前記構造単位 (A)、(B) 及び (C) の含有量の合計が100質量%以下である、  
                    架橋性 (メタ) アクリル系重合体。
- [請求項2]           (メタ) アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位 (A) と、  
                    酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位 (B) と、  
                    光照射により分解して塩基を生成すると共に、ガスを発生する光塩基発生剤に由来する構造単位 (C) と、  
                    を有する架橋性 (メタ) アクリル系重合体であって、  
                    厚みが1～45  $\mu\text{m}$  の範囲内となるように調整した前記架橋性 (メタ) アクリル系重合体からなる層に、積算照射量7488  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の紫外線を照射したときの、下記式で示される質量減少率が1.0%以上である、  
                    架橋性 (メタ) アクリル系重合体。  
                    質量減少率 (%) = 照射前後の前記層の質量差 (g) / 照射前の前記層の質量 (g)  $\times 100$

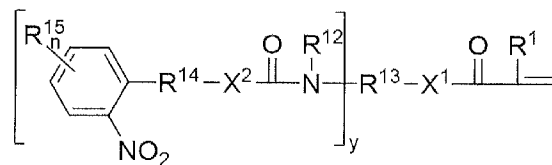
[請求項3] 前記光塩基発生剤は、オキシムエステル又はカルバメートに由来する基を含む、

請求項1又は2に記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[請求項4] 前記構造単位（C）は、下記式で示される化合物に由来する、  
請求項1又は2に記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[化1]

式（2-1）



（式（2-1）中、

$X^1$ 及び $X^2$ は、独立して $-O-$ 又は $-NH-$ であり、

$R^1$ は、H又はメチル基であり、

$R^{12}$ は、H又は置換若しくは非置換のC1～C4アルキル基であり、

$R^{13}$ は、置換若しくは非置換の多価アルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキレン基又は置換若しくは非置換のアリーレン基であり、且つ $R^{12}$ と $R^{13}$ は、互いに結合して環を形成してもよく、

$R^{14}$ は、置換若しくは非置換のアルキレン基であり、

$R^{15}$ は、ニトロ基又はアルコキシ基であり、

$n$ は、0～2の整数であり、

$y$ は、1～3の整数である。）

[請求項5] 前記構造単位（B）と前記構造単位（C）の合計含有量の、前記構造単位（A）の含有量に対する比率（B+C）/Aは、10/90～30/70（質量比）である、

請求項1又は2に記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[請求項6] 前記構造単位（B）と前記構造単位（C）の含有比率C/Bは、0

、 4 ～ 2. 5 （モル比）である、

請求項 1 又は 2 に記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[請求項7] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物のアルキル鎖の炭素数は、 2 ～ 20 である、

請求項 1 又は 2 に記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[請求項8] 重量平均分子量は、 200000 以上である、

請求項 1 又は 2 に記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[請求項9] 分散度（ $M_w / M_n$ ）は、 2.0 ～ 8.0 である、

請求項 1 又は 2 に記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体。

[請求項10] 請求項 1 又は 2 に記載の架橋性（メタ）アクリル系重合体と、架橋剤と、を含む、

粘着性組成物。

[請求項11] 前記架橋剤の含有量は、前記架橋性（メタ）アクリル系重合体 100 質量部に対して 0.00 ～ 2.00 質量部である、

請求項 10 に記載の粘着性組成物。

[請求項12] 請求項 10 に記載の粘着性組成物を含む粘着層を有する、粘着性部材。

[請求項13] （メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位（A）を有する重合体  $\alpha$  と、

酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位（B）を有する重合体  $\beta$  と、

を含む粘着性組成物であって、

前記重合体  $\alpha$  及び前記重合体  $\beta$  の少なくとも一方が、光照射により分解して塩基を生成すると共に、ガスを発生する光塩基発生剤に由来する構造単位（C）をさらに含み、

前記重合体  $\alpha$  と前記重合体  $\beta$  の構造単位の総量に対して、

前記構造単位（A）の含有量が、 60.0 質量%以上であり、

前記構造単位（B）の含有量が、 1.0 質量%以上であり、

前記構造単位（C）の含有量が、6.0質量%以上であり、且つ  
前記構造単位（A）、（B）及び（C）の含有量の合計が100  
質量%以下である、

粘着性組成物。

[請求項14]

（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物に由来する構造単位（  
A）を有する重合体 $\alpha$ と、

酸性官能基を有する化合物に由来する構造単位（B）を有する重合  
体 $\beta$ と、

を含む粘着性組成物であって、

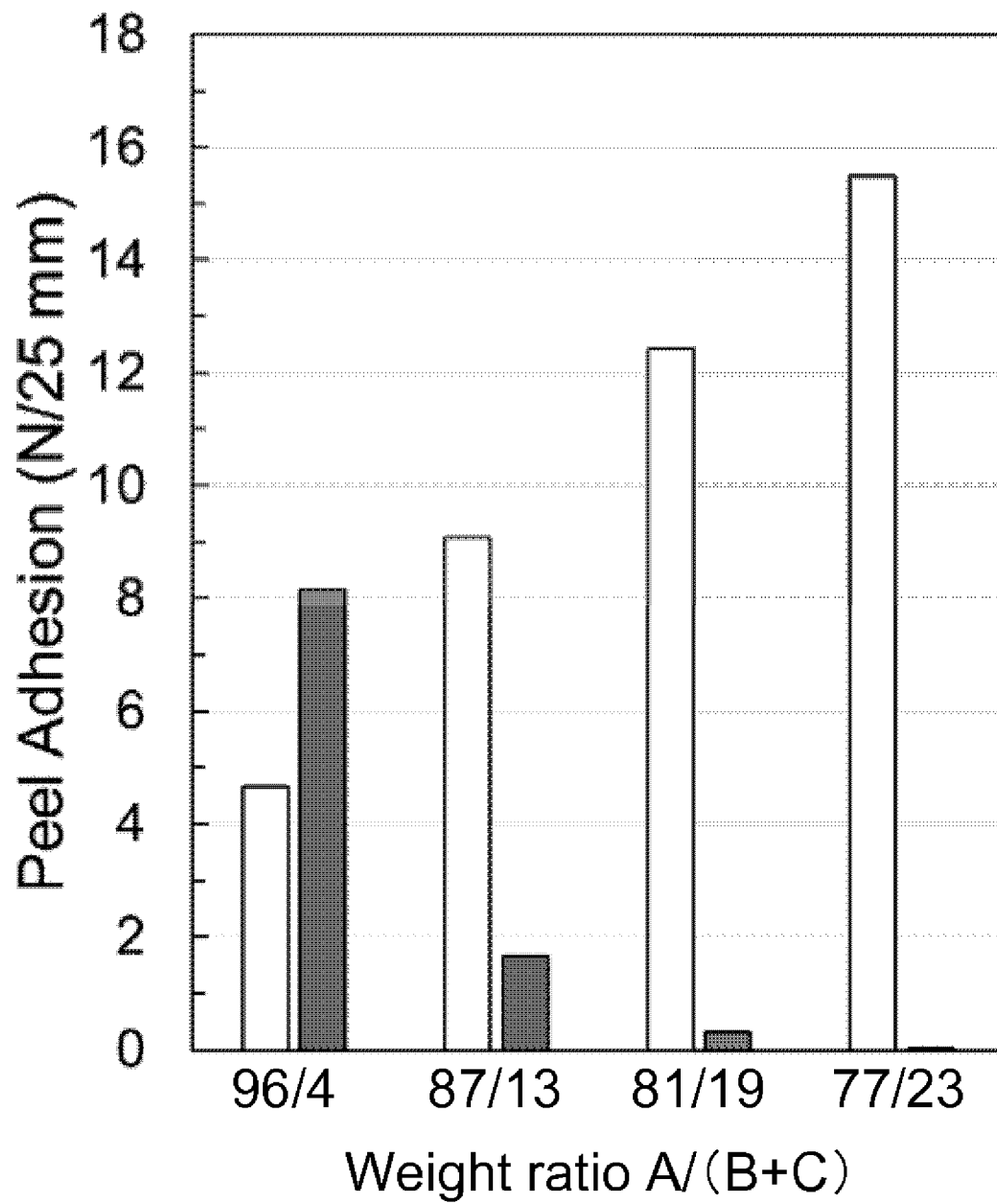
前記重合体 $\alpha$ 及び前記重合体 $\beta$ の少なくとも一方が、光照射により  
分解して塩基を生成すると共に、ガスを発生する光塩基発生剤に由来  
する構造単位（C）をさらに含み、

厚み1～45 $\mu\text{m}$ の範囲内となるように調整した前記粘着性組成物  
の成形体に積算照射量7488 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射したとき  
の、前記成形体の下記式で示される質量減少率が1.0%以上である  
、

粘着性組成物。

質量減少率（%）＝照射前後の前記成形体の質量差（g）／照射前  
の前記成形体の質量（g） $\times 100$

[図1]



[図2]

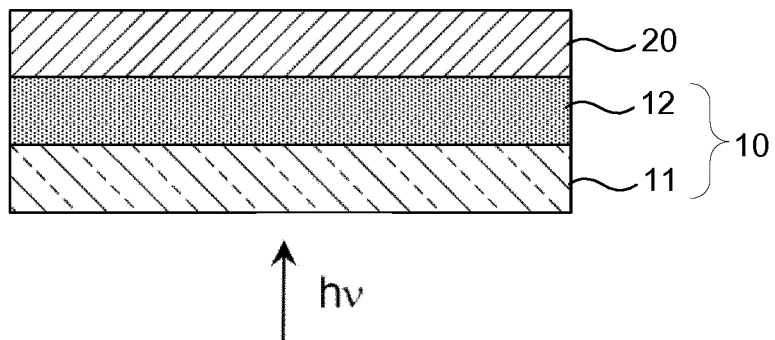


図2A

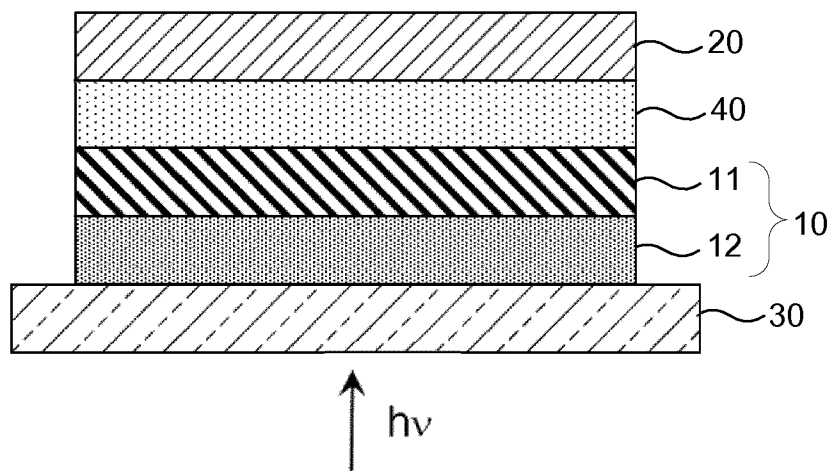


図2B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/020080

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C08F 222/10**(2006.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i; **C09J 7/38**(2018.01)i; **C09J 133/00**(2006.01)i; **C09J 133/06**(2006.01)i  
 FI: C08F222/10; B32B27/00 M; C09J7/38; C09J133/00; C09J133/06

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)

C08F222/10; B32B27/00; C09J7/38; C09J133/00; C09J133/06

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 1971-2023  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2015-518504 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 02 July 2015<br>(2015-07-02)<br>claims, paragraphs [0001], [0009], [0018]-[0019], [0070]-[0096], [0107]-[0110], [0120],<br>examples | 1-14                  |
| Y         | claims, paragraphs [0001], [0009], [0018]-[0019], [0070]-[0096], [0107]-[0110], [0120],<br>examples                                                                                     | 13-14                 |
| X         | JP 2015-513595 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 14 May 2015<br>(2015-05-14)<br>claims, paragraphs [0001], [0032], [0058], examples                                                  | 1-14                  |
| Y         | claims, paragraphs [0001], [0032], [0058], examples                                                                                                                                     | 13-14                 |
| X         | JP 2010-126654 A (DAICEL CHEM IND LTD) 10 June 2010 (2010-06-10)<br>claims, paragraphs [0001], [0014], [0029], [0052]-[0053], examples                                                  | 1-12                  |
| A         | entire text                                                                                                                                                                             | 13-14                 |
| A         | JP 2017-533294 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 09 November 2017<br>(2017-11-09)<br>entire text                                                                                     | 1-14                  |



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

**06 July 2023**

Date of mailing of the international search report

**18 July 2023**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)**  
**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**  
**Japan**

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/020080**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages      | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2018-178009 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 15 November 2018 (2018-11-15)<br>entire text | 1-14                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/020080**

| Patent document<br>cited in search report |             |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                                                                                                                                                                                                                                      | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2015-518504 | A | 02 July 2015                         | WO 2013/151739 A1<br>claims, p. 1, lines 5-8, p. 2,<br>lines 18-22, p. 5, lines 11-15,<br>p. 12, line 13 to p. 17, line 10,<br>p. 19, line 21 to p. 20, line 7,<br>examples<br>US 2015/0232596 A1<br>EP 2834313 A1<br>CN 104254581 A<br>KR 10-2014-0142340 A |                                      |
| JP                                        | 2015-513595 | A | 14 May 2015                          | WO 2013/130238 A1<br>claims, p. 4, lines 8-11, p. 8,<br>lines 27-28, p. 14, lines 29-32,<br>examples<br>US 2016/0017073 A1<br>EP 2820052 A1<br>CN 104144953 A<br>KR 10-2014-0138777 A                                                                        |                                      |
| JP                                        | 2010-126654 | A | 10 June 2010                         | (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                               |                                      |
| JP                                        | 2017-533294 | A | 09 November 2017                     | WO 2016/040773 A1<br>entire text<br>US 2017/0233617 A1<br>EP 3191544 A1<br>CN 106715495 A<br>KR 10-2017-0057311 A                                                                                                                                            |                                      |
| JP                                        | 2018-178009 | A | 15 November 2018                     | (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                               |                                      |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C08F 222/10(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i; C09J 133/00(2006.01)i;<br>C09J 133/06(2006.01)i<br>FI: C08F222/10; B32B27/00 M; C09J7/38; C09J133/00; C09J133/06                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                             |                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 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））<br>C08F222/10; B32B27/00; C09J7/38; C09J133/00; C09J133/06                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                             |                                                               |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2023年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2023年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2023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）<br>CAplus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                             |                                                               |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                             |                                                               |
| 引用文献の<br>カテゴリ*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 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<br>請求項の番号                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2015-518504 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）<br>02.07.2015（2015-07-02）<br>特許請求の範囲、段落[0001], [0009], [0018]-[0019], [0070]-[0096], [0107]-[0110], [0120]、実施例 | 1-14                                                          |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 特許請求の範囲、段落[0001], [0009], [0018]-[0019], [0070]-[0096], [0107]-[0110], [0120]、実施例                                                                           | 13-14                                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2015-513595 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）<br>14.05.2015（2015-05-14）<br>特許請求の範囲、段落[0001], [0032], [0058]、実施例                                              | 1-14                                                          |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 特許請求の範囲、段落[0001], [0032], [0058]、実施例                                                                                                                        | 13-14                                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2010-126654 A（ダイセル化学工業株式会社）10.06.2010（2010-06-10）<br>特許請求の範囲、段落[0001], [0014], [0029], [0052]-[0053]、実施例                                                 | 1-12                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 全文                                                                                                                                                          | 13-14                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2017-533294 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）<br>09.11.2017（2017-11-09）<br>全文                                                                                | 1-14                                                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                             |                                                               |
| 国際調査を完了した日<br>06.07.2023                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                             | 国際調査報告の発送日<br>18.07.2023                                      |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                             | 権限のある職員（特許庁審査官）<br>藤原 研司 4J 2588<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457 |

|                 |                                                                 |                |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------|----------------|
| C. 関連すると認められる文献 |                                                                 |                |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A               | JP 2018-178009 A (積水化学工業株式会社) 15.11.2018 (2018 - 11 - 15)<br>全文 | 1-14           |
|                 |                                                                 |                |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/020080

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献                                                                                                                                                                                     | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| JP   | 2015-518504 | A | 02.07.2015 | W0 2013/151739 A1<br>請求の範囲、1ページ5-8<br>行、2ページ18-22行、5行<br>11-15行、12ページ13行-17<br>ページ10行、19ページ21<br>行-20ページ7行、実施例<br>US 2015/0232596 A1<br>EP 2834313 A1<br>CN 104254581 A<br>KR 10-2014-0142340 A |     |
| JP   | 2015-513595 | A | 14.05.2015 | W0 2013/130238 A1<br>請求の範囲、4ページ8-11<br>行、8ページ27-28行、14<br>ページ29-32行、実施例<br>US 2016/0017073 A1<br>EP 2820052 A1<br>CN 104144953 A<br>KR 10-2014-0138777 A                                        |     |
| JP   | 2010-126654 | A | 10.06.2010 | (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                       |     |
| JP   | 2017-533294 | A | 09.11.2017 | W0 2016/040773 A1<br>全文<br>US 2017/0233617 A1<br>EP 3191544 A1<br>CN 106715495 A<br>KR 10-2017-0057311 A                                                                                        |     |
| JP   | 2018-178009 | A | 15.11.2018 | (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                       |     |