

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/181510 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 5/00 (2006.01) *C09J 133/04* (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01) *H01L 21/683* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/012837
- (22) 国際出願日: 2018年3月28日(28.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-072782 2017年3月31日(31.03.2017) JP
- (71) 出願人: リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上村 和恵(UEMURA Kazue); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 早川 裕司, 外 (HAYAKAWA Yuzi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂六丁目6番15号 赤坂ウイングビル4階 特許業務法人SANSUI国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着シート

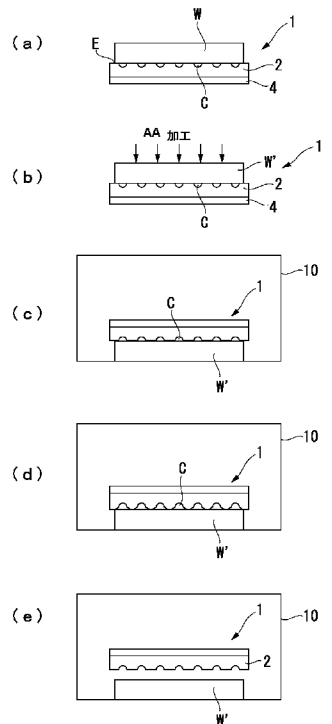


FIG. 4:
AA Processing

(57) **Abstract:** The present invention pertains to an adhesive sheet 1 delamination method for delaminating the adhesive sheet 1 provided with at least an adhesive layer 2 and delaminating attaching bodies W, W' attached to the adhesive surface P of the adhesive layer 2, wherein the method is characterized in that: the adhesive layer 2 has a recess part 3 in the adhesive surface P; the attaching bodies W, W' are attached to the adhesive sheet 1 so that an independent space C is formed by the recess part 3 of the adhesive layer 2; a depressurizing process for expanding a gas inside the space C is performed on the

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

adhesive sheet 1, to which at least the attaching bodies W, W' are attached, to thereby reduce the adhesion of the adhesive layer 2 and delaminate the adhesive sheet 1 and the attaching bodies W, W'. Through this method, the adhesion can be reduced at a desired timing by means of a novel acting mechanism.

(57) 要約: 少なくとも粘着剤層 2 を備える粘着シート 1 と、粘着剤層 2 の粘着面 P に貼着された被着体 W, W' とを剥離する粘着シート 1 の剥離方法であって、粘着剤層 2 は、粘着面 P に凹部 3 を有し、被着体 W, W' は、粘着剤層 2 の凹部 3 により独立した空間 C が生じるように粘着シート 1 に貼着されており、少なくとも被着体 W, W' が貼着された粘着シート 1 に対し、空間 C 中の気体を膨張させる減圧処理を行うことにより、粘着剤層 2 の粘着力を低下させ、粘着シート 1 と被着体 W, W' とを剥離することを特徴とする粘着シートの剥離方法。かかる方法によれば、新規な作用機構により、所望のタイミングで粘着力を低下させることができる。

明 細 書

発明の名称：粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、所望のタイミングで粘着力を低下させることができ、被着体の剥離が容易となる粘着シートに関するものである。

背景技術

[0002] 半導体チップや表示装置などの製造工程においては、半導体ウェハ等の電子部材や表示装置構成部材（電子部材・光学部材）といった加工対象を仮固定するために粘着シートが用いられることがある。かかる粘着シートは、エネルギーを加える等の方法により、所望のタイミングで粘着シートの粘着力を低下させることができるものであり、これにより加工対象（被着体）の剥離が容易となる。前述した製造工程においては、例えば、電子部材や光学部材等の被着体を粘着シートに固定した状態で、所望の加工工程に付される。

[0003] かかる粘着シートの粘着力を低下させる方法として、活性エネルギー線硬化型粘着剤を用いて粘着剤層を形成し、活性エネルギー線を照射することで粘着剤層を硬化させて粘着力を低下させる方法（例えば、特許文献1参照）、熱膨張性粒子を粘着剤層に含有させ、加熱により熱膨張性粒子を膨張させて粘着剤層の粘着力を低下させる方法（例えば、特許文献2参照）などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8－188757号公報

特許文献2：特開2000－248240号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、新規な作用機構により、所望のタイミングで粘着力を低下させることのできる、粘着シートと被着体との剥離方法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

[0006] 第1に本発明は、少なくとも粘着剤層を備える粘着シートと、前記粘着剤層の粘着面に貼着された被着体とを剥離する粘着シートの剥離方法であって、前記粘着剤層は、前記粘着面に凹部を有し、前記被着体は、前記粘着剤層の前記凹部により独立した空間が生じるように前記粘着シートに貼着されており、少なくとも前記被着体が貼着された前記粘着シートに対し、前記空間中の気体を膨張させる減圧処理を行うことにより、前記粘着剤層の粘着力を低下させ、前記粘着シートと前記被着体とを剥離することを特徴とする粘着シートの剥離方法を提供する（発明1）。

[0007] なお、本発明における「シート」には、「テープ」の概念も含まれるものとする。

[0008] 本発明に係る粘着シートと被着体との剥離方法によれば、減圧処理により前記空間内の気体を膨張させるという新規な作用機構により、所望のタイミングで粘着力を低下させることができ、粘着シートと被着体との剥離を容易にすることができる。

[0009] 上記発明（発明1）において、前記減圧処理は、前記粘着シートを前記被着体に貼付した環境の雰囲気気圧よりも低くすることが好ましい（発明2）。

[0010] 上記発明（発明1，2）において、前記粘着剤層を形成する粘着剤組成物は、活性エネルギー線硬化性および熱硬化性を有さないものであってよく（発明3）、かかる発明（発明3）において、前記粘着剤組成物は（メタ）アクリル酸エステル重合体を含有することが好ましい（発明4）。

[0011] 上記発明（発明1，2）において、前記粘着剤層を形成する粘着剤組成物は、活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有するものであってよく（発明5）、かかる発明（発明5）において、前記活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は、側鎖に活性エネルギー線硬化性基を有する（メタ）アクリル酸エステル重合体を含有することが好ましい（発明6）。

- [0012] 上記発明（発明 5， 6）においては、前記粘着剤層に対しエネルギー線を照射して前記粘着剤層を硬化させたのち、前記減圧処理を行ってもよく（発明 7）、また、前記減圧処理を行ったのち、前記粘着剤層に対しエネルギー線を照射して前記粘着剤層を硬化させてもよい（発明 8）。
- [0013] 上記発明（発明 1 ～ 8）において、前記粘着シートは、前記被着体の仮固定に用いられることが好ましく（発明 9）、かかる発明（発明 9）において、前記被着体は電子部材または光学部材であってもよい（発明 10）。
- [0014] 第 2 に本発明は、ワークを加工して得られる加工物の製造方法であって、ワークと、少なくとも粘着剤層を備え、前記粘着剤層の粘着面に凹部を有する粘着シートとを、前記粘着面の前記凹部と前記ワークとで独立した空間が生じるように貼着する貼着工程と、前記粘着シートに貼着された前記ワークを加工して加工物とする加工工程と、少なくとも前記加工物が貼着された前記粘着シートを減圧環境に置いて前記空間中の気体を膨張させる減圧処理を行うことにより、前記粘着剤層の粘着力を低下させ、前記加工物と前記粘着シートとを剥離する剥離工程とを備えることを特徴とする加工物の製造方法を提供する（発明 11）。

発明の効果

- [0015] 本発明に係る粘着シートと被着体との剥離方法によれば、新規な作用機構により、所望のタイミングで粘着力を低下させることができ、粘着シートと被着体との剥離を容易にすることができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明の一実施形態にて用いる粘着シートの断面図である。
- [図2]凹部の形状の例を模式的に表す粘着剤層の粘着面の平面図である。
- [図3]凹部の形状の例を模式的に表す粘着剤層の断面模式図である。
- [図4]本発明の一実施形態に係る粘着シートの剥離方法を模式的に表す断面図である。
- [図5]実施例 1 で作成したエンボスフィルム（1）のエンボス加工面をデジタル顕微鏡にて撮影した画像（a）および、それを 2 値化処理して得られた画

像（b）である。

[図6]実施例2で作成したエンボスフィルム（2）のエンボス加工面をデジタル顕微鏡にて撮影した画像（a）および、それを2値化処理して得られた画像（b）である。

[図7]実施例3で作成したエンボスフィルム（3）のエンボス加工面をデジタル顕微鏡にて撮影した画像（a）および、それを2値化処理して得られた画像（b）である。

[図8]実施例1で作成した粘着シートの粘着面をガラス板に貼付して、ガラス越しにデジタル顕微鏡にて撮影した画像（a）および、2値化処理して得られた画像（b）である。

[図9]実施例2で作成した粘着シートの粘着面をガラス板に貼付して、ガラス越しにデジタル顕微鏡にて撮影した画像（a）および、2値化処理して得られた画像（b）である。

[図10]実施例3で作成した粘着シートの粘着面をガラス板に貼付して、ガラス越しにデジタル顕微鏡にて撮影した画像（a）および、2値化処理して得られた画像（b）である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について説明する。

本実施形態に係る粘着シートの剥離方法は、少なくとも粘着剤層を備える粘着シートと、当該粘着剤層の粘着面に貼着された被着体とを剥離する方法である。

かかる粘着剤層は、粘着面に凹部を有し、被着体と粘着シートとは、粘着剤層の凹部により独立した空間が生じるように互いに貼着される。本実施形態においては、少なくとも被着体が貼着された粘着シートに対し、凹部と被着体とにより生じた空間中の気体を膨張させる減圧処理を行うことにより、粘着剤層の粘着力を低下させ、粘着シートと被着体との剥離を容易にする。

[0018] [粘着シート]

図1は本発明の一実施形態にて用いる粘着シートの断面図である。本実施

形態に係る粘着シート 1 は、粘着剤層 2 を備えて構成され、粘着剤層 2 は、粘着面 P；被着体と接触する面（図 1 における上側の面）に凹部 3 を有する。また、本実施形態に係る粘着シート 1 は、粘着剤層における粘着面 P とは反対側の面（図 1 における下側の面）に、さらに基材 4 を備えてもよい。本実施形態に係る粘着シート 1 は、例えば、電子部材や光学部材を仮固定するために用いることができる。以下、半導体ウェハを仮固定するために用いられる場合を中心に説明する。

[0019] （１）粘着剤層

粘着剤層は、活性エネルギー線硬化性および熱硬化性を有しない（以下、本明細書において「非硬化性」ということがある。）の粘着剤組成物から形成される粘着剤層であってもよいし、活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有する粘着剤組成物から形成される粘着剤層であってもよい。また、粘着剤層が多層からなる場合には、非硬化性の粘着剤層と硬化性の粘着剤層とを組み合わせたものであってもよい。

[0020] （１－１）非硬化性粘着剤組成物

非硬化性の粘着剤組成物としては、例えば、アクリル系粘着剤組成物、ゴム系粘着剤組成物、シリコン系粘着剤組成物、ウレタン系粘着剤組成物、ポリエステル系粘着剤組成物、ポリビニルエーテル系粘着剤組成物等が挙げられ、中でもアクリル系粘着剤組成物が好ましい。アクリル系粘着剤組成物としては、従来公知の（メタ）アクリル酸エステル重合体を含有するものを用いることができる。なお、本明細書における「重合体」には「共重合体」の概念も含まれるものとする。

[0021] アクリル系粘着剤組成物に含まれる（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、１種類の（メタ）アクリル酸エステルモノマーから形成された単独重合体であってもよいし、複数種類の（メタ）アクリル酸エステルモノマーから形成された共重合体であってもよいし、１種類または複数種類の（メタ）アクリル酸エステルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマー以外のモノマーとから形成された共重合体であってもよい。また、（メタ）アク

リル酸エステル重合体（A）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。（メタ）アクリル酸エステルモノマーとなる化合物の具体的な種類は特に限定されず、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、その誘導体（アクリロニトリル、イタコン酸など）が具体例として挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルについてさらに具体例を示せば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の鎖状骨格を有する（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルフォリン等の環状骨格を有する（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート、N-メチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基以外の反応性官能基を有する（メタ）アクリレートが挙げられる。また、（メタ）アクリル酸エステルモノマー以外のモノマーとして、エチレン、ノルボルネン等のオレフィン、酢酸ビニル、スチレンなどが例示される。なお、（メタ）アクリル酸エステルモノマーがアルキル（メタ）アクリレートである場合には、そのアルキル基の炭素数は1～18の範囲であることが好ましい。また、本明細書において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸およびメタクリル酸の両方を意味する。他の類似用語も同様である。

[0022] 本実施形態における粘着剤層を形成する粘着剤組成物が、後述する架橋剤を含有する場合には、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、粘着剤組成物にそのまま含有されていてもよく、また少なくともその一部が架橋剤と架橋反応を行って架橋物として含有されていてもよい。この場合において、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、架橋剤と反応する反応性官

能基を有することが好ましい。反応性官能基の種類は特に限定されず、架橋剤の種類などに基づいて適宜決定すればよい。

[0023] 例えば、架橋剤がポリイソシアネート化合物である場合には、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が有する反応性官能基として、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基などが例示され、中でもイソシアネート基との反応性の高いヒドロキシ基が好ましい。また、架橋剤がエポキシ系化合物である場合には、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が有する反応性官能基として、カルボキシル基、アミノ基、アミド基などが例示され、中でもエポキシ基との反応性の高いカルボキシル基が好ましい。

[0024] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)に反応性官能基を導入する方法は特に限定されず、一例として、反応性官能基を有するモノマーを用いて(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を形成し、反応性官能基を有するモノマーに基づく構成単位を重合体の骨格に含有させる方法が挙げられる。例えば、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)にカルボキシル基を導入する場合は、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基を有するモノマーを用いて(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を形成すればよい。

[0025] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が反応性官能基を有する場合には、架橋の程度を良好な範囲にする観点から、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)全体の質量に占める反応性官能基を有するモノマー由来の構造部分の質量の割合が、1～20質量%程度であることが好ましく、2～10質量%であることがより好ましい。

[0026] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は、塗布時の造膜性の観点から1万～200万であることが好ましく、10万～150万であることがより好ましい。なお、本明細書において、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)ならびに後述する(メタ)アクリル酸エステル重合体(B1)および(B3)の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した標準ポリスチレン換算の値であり、測定方法の詳細は後述する実施例にて示す。また、(メタ)アク

リル酸エステル重合体（A）のガラス転移温度 T_g は、好ましくは -70°C $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-60^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲にある。ガラス転移温度は、Fox 式より計算することができる。

[0027] （１－２）活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物

活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は、活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）、および側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入された（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）のうち少なくともいずれか一方を含有するものであることが好ましい。ここで、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は、活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）、および側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入された（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）のうちいずれか一方を含有するものであってもよいが、両方を含有するものであることが好ましい。これらの場合において、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は、さらに活性エネルギー線硬化性を有しない（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 1）を含有してもよい。

[0028] （１－２－１）活性エネルギー線硬化性を有しない（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 1）

本実施形態における粘着剤層を形成する粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性を有しない（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 1）を含有する場合、当該（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 1）は、粘着剤組成物にそのまま含有されていてもよく、また少なくともその一部が後述する架橋剤と架橋反応を行って架橋物として含有されていてもよい。（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 1）としては、非硬化性粘着剤組成物に関して前述した（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）と同様のものを用いることができる。

[0029] （１－２－２）活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）

活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）は、活性エネルギー線硬化性基を有し、紫外線、電子線等の活性エネルギー線の照射を受けると重合する化合物である。活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）が有する活性エネルギー

線硬化性基は、例えば活性エネルギー線硬化性の炭素－炭素二重結合を含む基であり、具体的には、（メタ）アクリロイル基、ビニル基などを例示することができる。

[0030] 活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）の例としては、上記の活性エネルギー線硬化性基を有していれば特に限定されないが、汎用性の観点から低分子量化合物（単官能、多官能のモノマーおよびオリゴマー）であることが好ましい。低分子量の活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）の具体例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートあるいは1，4－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエンジメトキシジ（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどの環状脂肪族骨格含有（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、オリゴエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、エポキシ変性（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、などのアクリレート系化合物が挙げられ、これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0031] 活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）は、通常は分子量が100～30000、好ましくは300～10000程度である。

[0032] 活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物における活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）の含有量および他の成分との含有量比は特に制限されないが、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物が、活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）と活性エネルギー線硬化性を有しない（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 1）とを含有する場合、活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）は、上記（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 1）100質量部に対し、好ましくは10～400質量部、より好ましくは30～350質量部程度の割

合で用いられる。また、活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）と、後述する側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入された（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）とを含有する場合には、当該（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）100質量部に対して、活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）の含有量が上記の範囲であることが好ましい。さらに、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物が、活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）と、上記（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 1）および側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入された（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）とを含有する場合には、（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 1）および（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）の合計量100質量部に対して、活性エネルギー線硬化性化合物（B 2）の含有量が上記の範囲であることが好ましい。

[0033] （1－2－3）側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入された（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）

本実施形態における活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物が側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入された（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）を含有する場合、かかる（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）は、粘着剤組成物にそのまま含有されていてもよく、また少なくともその一部が後述する架橋剤と架橋反応を行って架橋物として含有されていてもよい。

[0034] 側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入された（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）の主骨格は特に限定はされず、前述の（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 1）と同様のものが例示される。

[0035] （メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）の側鎖に導入される活性エネルギー線硬化性基は、例えば活性エネルギー線硬化性の炭素－炭素二重結合を含む基であり、具体的には（メタ）アクリロイル基等を例示することができる。活性エネルギー線硬化性基は、アルキレン基、アルキレンオキシ基、ポリアルキレンオキシ基等を介して（メタ）アクリル酸エステル重合体（B 3）に結合していてもよい。

[0036] 側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入された（メタ）アクリル酸エステル重合体（B3）は、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、置換アミノ基、エポキシ基等の官能基を含有する（メタ）アクリル酸エステル重合体と、当該官能基と反応する置換基および活性エネルギー線硬化性炭素-炭素二重結合を1分子毎に1～5個を有する硬化性基含有化合物とを反応させて得られる。かかる（メタ）アクリル酸エステル重合体は、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、置換アミノ基、エポキシ基等の官能基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーまたはその誘導体と、前述した成分（B1）を構成するモノマーとから共重合することで得られる。また、上記硬化性基含有化合物としては、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、メターイソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、（メタ）アクリロイルイソシアネート、アリルイソシアネート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸等が挙げられ、これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0037] また、本実施形態における粘着剤層を形成する粘着剤組成物が、後述する架橋剤を含有する場合には、側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入された（メタ）アクリル酸エステル重合体（B3）は、架橋剤と反応する反応性官能基を有することが好ましい。反応性官能基の種類は特に限定されず、前述した（メタ）アクリル酸エステル重合体（B1）（および非硬化性粘着剤組成物に関して前述した（メタ）アクリル酸エステル重合体（A））と同様のものを例示することができる。

[0038] 側鎖に活性エネルギー線硬化性基が導入された（メタ）アクリル酸エステル重合体（B3）の重量平均分子量（Mw）は、10万～200万であることが好ましく、30万～150万であることがより好ましい。

[0039] また、（メタ）アクリル酸エステル重合体（B3）のガラス転移温度（T_g）は、好ましくは-70～30℃、より好ましくは-60～20℃の範囲にある。なお、本明細書において（メタ）アクリル酸エステル重合体（B3）のガラス転移温度（T_g）は、硬化性基含有化合物と反応させる前の（メ

タ) アクリル酸エステル重合体のものを指す。

[0040] (1-3) 熱硬化性粘着剤組成物

熱硬化型粘着剤組成物としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などを含有するものが挙げられる。

[0041] (1-4) 架橋剤

本実施形態における粘着剤層を形成する粘着剤組成物は、前述した粘着剤組成物に含まれる重合体と反応し得る架橋剤を含有してもよい。この場合には、本実施形態における粘着剤層は、粘着剤組成物に含まれる重合体((メタ)アクリル酸エステル重合体(A)、(B1)、(B3)等)と架橋剤との架橋反応により得られた架橋物を含有する。

[0042] 架橋剤の種類としては、例えば、ポリイソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、金属キレート系化合物、アジリジン系化合物等のポリイミン化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、ジアルデヒド類、メチロールポリマー、金属アルコキシド、金属塩等が挙げられ、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、架橋反応を制御し易いことなどの理由により、エポキシ系化合物またはポリイソシアネート化合物であることが好ましい。

[0043] ポリイソシアネート化合物は、1分子当たりイソシアネート基を2個以上有する化合物である。具体的には、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネートなど、及びそれらのビウレット体、イソシアヌレート体、さらにはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油等の低分子活性水素含有化合物との反応物であるアダクト体などが挙げられる。

[0044] エポキシ系化合物としては、例えば、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

ルー 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。

[0045] 粘着剤層を形成する粘着剤組成物の架橋剤の含有量は、粘着剤組成物に含まれる重合体（例えば、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）、（B1）および（B3））の合計量100質量部に対し、0.01～50質量部であることが好ましく、0.02～10質量部、0.03～5質量部であることがより好ましく、0.05～2質量部であることがより好ましく、0.08～0.5質量部であることが特に好ましい。

[0046] 本実施形態における粘着剤層を形成する粘着剤組成物が架橋剤を含有する場合には、その架橋剤の種類などに応じて、適切な架橋促進剤を含有してもよい。

[0047] （1-5）その他の成分

本実施形態における粘着剤層を形成する粘着剤組成物は、上記の成分に加えて、光重合開始剤、光増感剤、架橋促進剤、染料や顔料等の着色材料、難燃剤、充填材、熱伝導剤、粘着付与剤、可塑剤、帯電防止剤などの各種添加剤を含有してもよい。特に、粘着剤組成物が紫外線等の活性エネルギー線によって硬化する活性エネルギー線硬化性を有する場合は、当該粘着剤組成物は、光重合開始剤を含有することが好ましい。

[0048] 光重合開始剤としては、ベンゾイン化合物、アセトフェノン化合物、アシルフォスフィンオキサイド化合物、チタノセン化合物、チオキサントン化合物、パーオキサイド化合物等の光開始剤、アミンやキノン等の光増感剤などが挙げられ、具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ジベンジル、ジアセチル、 β -クロールアンスラキノン、2, 4, 6-トリメチルベン

ゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドなどが例示され、これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。エネルギー線として紫外線を用いる場合には、光重合開始剤を配合することにより照射時間、照射量を少なくすることができる。

[0049] (2) 凹部

粘着剤層2は、粘着面Pに凹部3を有する。後述するように、本実施形態に係る粘着シートの剥離方法において、被着体は、粘着剤層2の凹部3により空間が生じるように粘着シート1（の粘着面P）に貼着される。

[0050] 粘着剤層2は、独立した凹部3を有することが好ましい。ここで、凹部3が独立したとは、凹部3の外縁の全てが、粘着面Pを構成する平面部（非凹部ということがある。）により囲まれていることを意味し、言い換えると凹部3が粘着シート1の端部に連通していないことを意味する。粘着剤層2が独立した凹部3を有していると、被着体と、粘着剤層2の凹部3とにより生じる空間を、独立した空間とすることが容易となる。

[0051] また、粘着剤層2は、複数の凹部3を有していることが好ましい。粘着剤層2が凹部3を複数有していることで、被着体と、粘着剤層2の凹部3とにより生じる空間を、独立した空間とすることが容易となる。さらには、粘着剤層2は、複数の独立した凹部3を有していることが特に好ましい。なお、粘着剤層2が凹部を複数有している場合は、必ずしも全ての凹部3が独立している必要はなく、その一部は粘着シート1の端部に連通していてもよい。

[0052] 凹部3の形状は特に限定されず、例えば、凹部3を複数有する場合、それぞれの凹部3は同様の形状であってもよく、それぞれが異なる形状であってもよい。例えば、凹部3は、図2に示すように、粘着面Pにおける凹部3の形状を平面視したときに、円状（楕円状や長円状を含む）（図2（a））、四角形状等の凸多角形状（同（b））、星形状等の凹多角形状（同（c））等の他、これらを組み合わせ所定のパターンに配置したもの（同（d）,（e））であってもよく、さらに、不定形な形状（同（f））であってもよい。

[0053] ここで、図 2（d）においては、複数の矩形状の凹部 3 1 が長辺方向に平行に並列配置されて一つの繰返し単位 U が形成され、繰返し単位 U を構成する矩形状凹部 3 1 の長辺方向が交互となるように、複数の繰返し単位 U が縦横に繰返し配置されている。

また、図 2（e）においては、複数の矩形状の凹部 3 2 と、2 つの直角三角形形状の凹部 3 3 とで一つの繰返し単位 U' が形成され、かかる繰返し単位 U' が縦横に配置されている。繰返し単位 U' においては、直角三角形形状凹部 3 3 において直角を形成する 1 辺と矩形状凹部 3 2 の長辺とが平行となり、直角三角形形状凹部 3 3 の斜辺と矩形状凹部 3 2 の短辺とが向かい合うようにして、矩形状凹部 3 2 および直角三角形形状凹部 3 3 が配置される。複数の矩形状凹部 3 2 は、直角三角形形状凹部 3 3 から離れるにしたがって長辺が長いものとなっている。

図 2（f）においては、凹部 3 4 は不定形な形状を有しており、凹部 3 4 の大きさ（長さ、幅、深さ等）は特定の値に限定されない。また、一つの凹部 3 4 における幅や方向は連続的または断続的に変化しており、枝分かれ状の形状を有していてもよい。

[0054] さらに、後述する実施例にて示す通り、エンボスパターンを粘着剤層に転写するエンボス加工により凹部 3 を形成する場合、エンボスパターンとしては、正三角形、直角三角形、正方形、長方形、ひし形等の多角形；五芒星、六芒星等の星形多角形；円；楕円；扇形、ハート型等の曲線を有する多角形等の形状を複数設けた定形の繰返しパターンが挙げられる。またリネン地などの布目を模した形状；梨地、砂目、水玉模様などのドット状形状等の非定形の繰返しパターンが挙げられる。かかるエンボスパターンは、被着体との間で独立した空間を生じさせる凹部 3 を形成できるものであれば、特に限定されないが、独立した凹部 3 を形成できるものであることが好ましく、また、端部に連通していないものが好ましく、複数の独立した凹部 3 を形成できるものであることが特に好ましい。

[0055] 凹部 3 の断面形状は、図 3 に示すように、半円状（図 3（a））、四角形

状（同（b））、台形状（同（c））、三角形状（同（d））等、様々な形状とすることができる。

[0056] ここで、本実施形態において、凹部3は、減圧処理を行うことにより凹部3と被着体とにより生じた空間中の気体を膨張させ、粘着剤層2の粘着力を効果的に低下させる観点から、膨張した気体が局所的に集中しやすい形状であることが好ましい。具体的には、粘着面Pにおける凹部3の形状は、凸多角形状、凹多角形状、または不定形な形状であることが好ましい。

[0057] 凹部3の高さは、 $2\mu\text{m}$ 以上粘着剤層2の厚さ以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上粘着剤層2の厚さ以下であることが特に好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上粘着剤層2の厚さ以下であることがさらに好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上粘着剤層2の厚さ以下であることが特に好ましい。凹部3の高さが $2\mu\text{m}$ 以上であると、凹部3と被着体との間で十分な空間が生じ、かかる空間中の気体を効果的に膨張させることができる。

[0058] 粘着面Pの総面積に対する凹部面積の割合（以下、凹部面積率ともいう。）は、下限値が3%以上であることが好ましく、10%以上であることが特に好ましく、25%以上であることがさらに好ましい。また、凹部面積率の上限値は、90%以下であることが好ましく、75%以下であることが特に好ましく、60%以下であることがさらに好ましい。凹部面積率が3%以上であると、凹部3と被着体との間で十分な空間が生じるため、減圧処理を行ったときに、かかる空間において気体膨張による圧力が大きなものとなり、粘着力を効果的に低下させることができる。一方、凹部面積率が90%以下であると、被着体との接触面積を十分確保することができるため、所望の粘着力を確保することができる。

[0059] ここで、凹部面積率は、粘着面Pを平面視したときの凹部をデジタル顕微鏡を用いて、撮影倍率が20～100倍で、粘着面Pの画像を取得し、当該画像に対して画像処理（2値化処理）を行い、凹部面積の合計値を自動面積計測することにより測定することができる。具体的には、粘着面Pの任意に選択した所定の領域Dにおいて下記式に基づき算出した値を、凹部面積率と

見做することができる。詳細な測定方法は後述する実施例にて示す。

[0060] 凹部3の形成方法としては、例えば、エンボスパターンを粘着剤層に転写するエンボス加工が挙げられる。この場合、エンボスパターンにおける凸部が粘着剤層に転写され、粘着面の凹部3となる。ここで、エンボスパターンが形成された面（エンボス面）の総面積に対する凸部面積の割合（以下、凸部面積率ともいう。）は、下限値が30%以上であることが好ましく、50%以上であることが特に好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。また、凸部面積率の上限値は、98%以下であることが好ましく、95%以下であることが特に好ましく、90%以下であることがさらに好ましい。

[0061] エンボス面における凸部面積率は、比較的軟質な粘着剤層に対しエンボス加工を施す場合などにおいて、粘着面Pの凹部面積率と必ずしも一致するものではない。ただし、このような場合であっても、エンボス面における凸部面積率が上記範囲にあると、エンボスパターンが転写された粘着面Pにおいて、凹部面積率を前述した好ましい範囲に収めることが容易となる。

[0062] エンボス面における凸部面積率は、エンボス面を平面視したときの凸部をデジタル顕微鏡、レーザ顕微鏡、又は電子顕微鏡などを用いて、撮影倍率が20～1000倍で、エンボス面の画像を取得し、当該画像に対して画像処理（2値化処理）を行い、凸部面積の合計値を自動面積計測することにより測定することができる。具体的には、エンボス面の任意に選択した所定の領域Tにおいて下記式に基づき算出した値を、凸部面積率と見做することができる。詳細な測定方法は後述する実施例にて示す。

[0063] エンボス加工以外の凹部3の形成方法としては、例えば、凹部3が形成されるようにパターン印刷する方法であってもよく、粘着剤層に対しレーザを照射するレーザ熱加工により凹部3を形成してもよい。

さらに、不定形な形状の凹部3を形成する方法として、国際公開第2015/152347号に記載される方法も例示することができる。その具体的な一例として、微粒子の含有量が多く樹脂の含有量が少ない組成物からなる塗膜と、主成分として樹脂を含有する組成物からなる塗膜とを別々に形成し

、これら2つの塗膜を同時に乾燥させる方法が挙げられる。かかる方法によれば、塗膜内部において微粒子に起因する収縮応力差が発生し、塗膜の割れを生じさせ、かかる塗膜の割れに周辺の樹脂が流入することで、凹部3が形成されと考えられる。

[0064] (3) 粘着剤層の物性等

(3-1) 厚さ

本実施形態における粘着剤層の厚さは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが特に好ましく、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。粘着剤層の厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上であると、減圧時の空間をより多く確保できるため、好ましい。粘着剤層の厚さが $100 \mu\text{m}$ 以下であると、塗布時の膜厚精度が確保できるため、好ましい。

[0065] (3-2) 粘着力

粘着シートの粘着力は、 $0.5 \sim 50 \text{N} / 25 \text{mm}$ であることが好ましく、 $2 \sim 40 \text{N} / 25 \text{mm}$ であることがより好ましく、 $5 \sim 30 \text{N} / 25 \text{mm}$ であることが特に好ましい。粘着シートの粘着力が上記の範囲内にあることで、被着体を確実に固定することができ、例えば、被着体の加工工程における被着体の仮固定に非常に有用である。

[0066] なお、ここでいう粘着力は、後述する減圧処理を行っていない（粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有する場合は、さらに活性エネルギー線の照射および加熱を行っていない）粘着シートについて、シリコンミラーウェハを被着体とし、その鏡面に粘着シートを貼り合わせ、JIS Z0237:2009に準じた 180° 引き剥がし法により測定した粘着力 ($\text{mN} / 25 \text{mm}$) とする。

[0067] (3-3) 粘着力減少率

粘着シートの粘着力減少率は、 10% 以上であることが好ましく、 20% 以上であることがより好ましく、 30% 以上であることが特に好ましい。粘着シートの粘着力が上記の範囲内にあることで、本実施形態において粘着シートと被着体との剥離がさらに容易になる。

[0068] なお、ここでいう粘着力減少率は、後述する減圧処理を行う前（粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有する場合は、活性エネルギー線の照射または加熱を行った後）の粘着シートと、減圧処理を行った後（粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有する場合は、活性エネルギー線の照射および加熱を行った後）の粘着シートとのそれぞれにおいて、前述したように粘着力を測定し、得られた値に基づき以下の式によって算出される。

$$\text{粘着力減少率 (\%)} = (\text{減圧前粘着力} - \text{減圧後粘着力}) / (\text{減圧前粘着力}) \times 100$$

[0069] なお、後述するとおり、粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有する場合の活性エネルギー線の照射または加熱は、減圧処理の前であっても後であってもよいが、いずれの場合であっても粘着力減少率は上記式によって算出されるものとする。

[0070] (3-4) 応力緩和率

本実施形態において、粘着剤層の応力緩和率の下限値は、40%以上であることが好ましく、50%以上であることが特に好ましく、55%以上であることがさらに好ましい。粘着剤層の応力緩和率の上限値は、90%以下であることが好ましく、85%以下であることが特に好ましく、80%以下であることがさらに好ましい。応力緩和率を前述の範囲に設定することで、粘着剤層が減圧時にバランス良く安定的に変形することができる。

[0071] なお、ここでいう粘着剤層の応力緩和率は、後述する減圧処理を行っていない（粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有する場合は、活性エネルギー線の照射または加熱を行った後）粘着剤層について、引張試験にて10%伸長させて300秒保持した後の応力緩和率をいう。引張試験は、具体的には、厚さ50 μ m、幅15mm、長さ120mm（このうち測定範囲は100mm）に成形した粘着剤を、23℃、50%RHの環境下で、200mm/分の速度で10%伸長させて行うものとする。

[0072] (3-5) 破断伸度

本実施形態において、粘着剤層の破断伸度の下限値は、110%以上であることが好ましく、120%以上であることが特に好ましく、130%以上であることがさらに好ましい。また、粘着剤層の破断伸度の上限値は、300%以下であることが好ましく、200%以下であることが特に好ましく、150%以下であることがさらに好ましい。粘着剤層の破断伸度を前述の範囲に設定することで、粘着剤層が減圧時にバランス良く安定的に変形することができる。

[0073] なお、ここでいう粘着剤層の破断伸度は、後述する減圧処理を行っていない（粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有する場合は、活性エネルギー線の照射または加熱を行なった後）粘着剤層について、基材等を伴わない単独の粘着剤層として測定し、具体的には、厚さ50 μ m、幅15mm、長さ120mm（このうち測定範囲は100mm）に成形した粘着剤を、23℃、50%RHの環境下で、200mm/分の速度で伸長させて行うものとする。

[0074] （3－6）ゲル分率

本実施形態において、粘着剤層のゲル分率の下限値は、2%以上であることが好ましく、4%以上であることが特に好ましく、6%以上であることがさらに好ましい。粘着剤層のゲル分率の上限値は、90%以下であることが好ましく、40%以下であることが特に好ましく、15%以下であることがさらに好ましい。粘着剤層のゲル分率の下限値が2%以上であると、架橋による粘着剤同士の反応により、粘着シートとしての安定性が確保できる。一方、粘着剤層のゲル分率の上限値が90%以下であると粘着シート上にタックを付与し易く、良好な仮固定性を得ることができる。

[0075] なお、ここでいう粘着剤層のゲル分率は、後述する減圧処理を行っていない（粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有する場合は、さらに活性エネルギー線の照射および加熱を行っていない）粘着剤層についての貼付時（シーズニング期間経過後）での値である。具体的には、粘着剤を剥離シートに塗布し、加熱乾燥した後、23℃、50%RHの環境下に

て7日間保管した後のゲル分率をいう。なお、粘着剤のゲル分率は、シーズニング期間経過後であれば安定することから、シーズニング期間が経過しているかどうか不明の場合、改めて、23℃、50%RHの環境下にて7日間保管した後、測定すればよい。

[0076] (4) 基材

本実施形態に係る粘着シートは、粘着剤層に加えて、基材を備えていてもよい。ここで、基材は、粘着シートが被着体の加工工程などの所望の工程において適切に機能できる限り、その構成材料は特に限定されず、例えば、紙基材、樹脂フィルム又はシート、紙基材を樹脂でラミネートした基材等が挙げられ、本実施形態の一態様の粘着シートの用途に応じて適宜選択することができる。中でも、減圧効果に対する有利さから、樹脂系の材料を主材とするフィルムから構成されることが好ましい。そのフィルムの具体例として、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体フィルム、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体フィルム等のエチレン系共重合フィルム；低密度ポリエチレン(LDPE)フィルム、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)フィルム、高密度ポリエチレン(HDPE)フィルム等のポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、エチレン-ノルボルネン共重合体フィルム、ノルボルネン樹脂フィルム等のポリオレフィン系フィルム；ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム等のポリ塩化ビニル系フィルム；ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリエステル系フィルム；ポリウレタンフィルム；ポリイミドフィルム；ポリスチレンフィルム；ポリカーボネートフィルム；フッ素樹脂フィルムなどが挙げられる。またこれらの架橋フィルム、アイオノマーフィルムのような変性フィルムも用いられる。上記の基材はこれらの1種からなるフィルムでもよいし、さらにこれらを2種類以上組み合わせた積層フィルムであってもよい。

[0077] 基材を構成するフィルムは、エチレン系共重合フィルムおよびポリオレフ

イン系フィルムの少なくとも一種を備えることが好ましい。エチレン系共重合フィルムは共重合比を変えることなどによりその機械特性を広範な範囲で制御することが容易である。このため、エチレン系共重合フィルムを備える基材は本実施形態に係る粘着シートの基材として求められる機械特性を満たし易い。また、エチレン系共重合フィルムは粘着剤層に対する密着性が比較的高いため、粘着シートとして使用した際に基材と粘着剤層との界面での剥離が生じ難い。

[0078] 本実施形態において用いる基材には、上記の樹脂系材料を主材とするフィルム内に、顔料、染料、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、フィラー等の各種添加剤が含まれていてもよい。顔料としては、例えば、二酸化チタン、カーボンプラック等が挙げられる。また、フィラーとしては、メラミン樹脂のような有機系材料、ヒュームドシリカのような無機系材料およびニッケル粒子のような金属系材料が例示される。こうした添加剤の含有量は特に限定されないが、基材が所望の機能を発揮し、平滑性や柔軟性を失わない範囲に留めるべきである。

[0079] 粘着剤層を硬化させるために照射するエネルギー線として紫外線を用い、基材側から照射する場合には、基材は紫外線に対して透過性を有することが好ましい。また、エネルギー線として電子線を用いる場合には、基材は電子線の透過性を有していることが好ましい。ただし、被着体がエネルギー線透過性を有し、エネルギー線を被着体側から照射する場合は、基材がエネルギー線透過性を有している必要はない。

[0080] また、基材の粘着剤層側の面（以下「基材被着面」ともいう。）には、カルボキシル基、ならびにそのイオンおよび塩からなる群から選ばれる１種または２種以上を有する成分が存在することが好ましい。基材における上記の成分と粘着剤層に係る成分（粘着剤層を構成する成分および架橋剤などの粘着剤層を形成するにあたり使用される成分が例示される。）とが化学的に相互作用することにより、これらの間で剥離が生じる可能性を低減させることができる。基材被着面にそのような成分を存在させるための具体的な手法は

特に限定されない。例えば、基材自体をエチレンー（メタ）アクリル酸共重合体フィルム、アイオノマー樹脂フィルム等として、基材を構成する材料となる樹脂がカルボキシル基、ならびにそのイオンおよび塩からなる群から選ばれる１種または２種以上を有するものとするのであってもよい。基材被着面に上記成分を存在させる他の手法として、基材は例えばポリオレフィン系フィルムであって、基材被着面側にコロナ処理が施されていたり、プライマー層が設けられていたりしてもよい。また、基材の基材被着面と反対側の面には各種の塗膜が設けられていてもよい。

[0081] 基材の厚さは、粘着シートが所望の工程において適切に機能できる限り限定されないが、取扱性及び経済性の観点から、好ましくは $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $12 \sim 250 \mu\text{m}$ 、より更に好ましくは $15 \sim 150 \mu\text{m}$ である。

[0082] (５) 剥離シート

本実施形態に係る粘着シートは、被着体に粘着剤層を貼付するまでの間、粘着剤層を保護する目的で、粘着剤層の粘着面に、剥離シートが積層されていてもよい。剥離シートの構成は任意であり、プラスチックフィルムを剥離剤等により剥離処理したものが例示される。プラスチックフィルムの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、およびポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンフィルムが挙げられる。剥離剤としては、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系等を用いることができるが、これらの中で、安価で安定した性能が得られるシリコーン系が好ましい。剥離シートの厚さについては特に制限はないが、通常 $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度である。なお、かかる剥離シートは、凹部を形成するためのエンボスパターンが形成された剥離シートであってもよく、また、剥離面が平面であって、凹部が形成された後に粘着剤層を保護するために積層される剥離シートであってもよい。

[0083] (６) 粘着シートの製造方法

粘着シートの製造方法は、前述の粘着剤組成物から形成される粘着剤層を形成し、かつ、粘着剤層の粘着面に凹部を形成することができる方法であれば、詳細な方法は特に限定されない。一例を挙げれば、まず、凹部に対応するエンボスパターンが形成されたシートを用意し、かかるシートの表面を剥離処理することにより、エンボスパターンが形成された剥離シートを得る。次いで、前述の粘着剤組成物、および所望によりさらに溶媒または分散媒を含有する塗布用組成物を調製し、前述のようにして得たエンボスパターンを有する剥離シートの剥離処理面上に、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、スリットコーター、ナイフコーター等によりその塗布用組成物を塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥させることにより、粘着剤層と剥離シートからなる積層体を形成することができる。次いで、この積層体の粘着剤層における剥離シート側の面と反対側の面を基材に貼付して、粘着シートと剥離シートとの積層体を得てもよい。この積層体における剥離シートは工程材料として剥離してもよいし、電子部材や光学部材等の被着体に貼付するまでの間、粘着剤層を保護していてもよい。

[0084] この場合において、塗布用組成物は、塗布を行うことが可能であればその性状は特に限定されず、粘着剤層を形成するための成分を溶質として含有する場合もあれば、分散質として含有する場合もある。また、塗布用組成物が架橋剤を含有する場合には、上記の乾燥の条件（温度、時間など）を変えることにより、または加熱処理を別途設けることにより、塗膜内の（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）、（B1）または（B3）と架橋剤との架橋反応を進行させ、粘着剤層内に所望の存在密度で架橋構造を形成させればよい。この架橋反応を十分に進行させるために、上記の方法などによって基材に粘着剤層を積層させた後、得られた粘着シートを、例えば23℃、相対湿度50%の環境に数日間静置するといった養生を通常行う。

なお、本明細書において粘着剤の「架橋」とは、粘着シートを被着体に貼着する前に行われる反応をいい、被着体に貼着する前とは、例えば、前述した粘着剤層を形成する段階が挙げられる。そのため、粘着剤の「架橋」は、

後述する「硬化」とは明確に区別される。

[0085] 粘着シートの別の製造方法として、エンボス加工に変えて、レーザ照射によるレーザ熱加工により行ってもよい。具体的には、前述したように粘着剤層と基材との積層体としての粘着シートを得たのち、粘着剤層の粘着面側からレーザを照射し、凹部を形成する。レーザ熱加工に用いるレーザの種類としては、炭酸ガス（ CO_2 ）レーザ、 TEA-CO_2 レーザ、YAGレーザ、UV-YAGレーザ、YVO₄レーザ、YLFレーザ等が挙げられるが、中でも、生産効率、コスト等の面から炭酸ガスレーザが好ましい。

[0086] なお、レーザ熱加工による貫通孔の形成には、一の貫通孔が形成されるまで一箇所に連続的にレーザ光を照射するバースト加工（バーストモード）と、複数箇所に順次レーザ光を照射して複数の貫通孔を均等に形成するサイクル加工（サイクルモード）とがあり、前者は熱効率の点で優れており、後者は被加工物に対する熱影響を低減できる点で優れているが、上記レーザ熱加工は、いずれのモードで行ってもよい。

[0087] [粘着シートの剥離方法，加工物の製造方法]

以上述べた粘着シートを用い、粘着シートと、粘着剤層の粘着面に貼着された被着体とを剥離する方法について、図4を参照しながら以下に説明する。

[0088] (1) 貼着工程

まず、本実施形態の剥離方法に付すにあたり、図4(a)に示すように、被着体としてのワークWを、粘着シート1が備える粘着剤層2の粘着面Pに、あらかじめ貼着する。前述したとおり、粘着剤層2の粘着面Pには、凹部3が形成されており、かかる凹部3とワークWとの間に独立した空間Cが生じるように、ワークWを粘着シート1に貼着する。ここで、空間Cが独立しているとは、粘着面Pにおいて被着体に貼着されている部分の端部Eに、空間Cが連通していないことを意味する。空間Cが独立していることにより、後述する剥離工程において、減圧処理により空間Cを膨張させることができる。

[0089] 本実施形態に係る剥離方法の対象となるワークWとしては、例えば、半導体ウェハ、半導体パッケージ、多層基板、セラミックグリーンシート積層体、一括封止モジュール等の電子部材；液晶ディスプレイ部材、有機ELディスプレイ部材、光学フィルター、偏光板、位相差板等の光学部材などが挙げられる。

[0090] ワークWと粘着シート1との貼着は、大気圧下で行ってもよく、後述する圧力制御装置10により雰囲気圧力が制御されたチャンバー内で行ってもよい。ここで、貼着工程が行われる大気圧またはチャンバー内の雰囲気圧力は、その後の工程における空間C中の気体の圧力に相当し、かかる雰囲気圧力を適宜調整したうえで貼着工程を行うと、減圧処理における気体の膨張量を制御することが容易になる。

[0091] (2) 加工工程

貼着工程により粘着シート1に貼着されたワークWは、粘着シート1に貼着された状態で、各種の加工工程に付することができる(図4(b))。加工工程の例としては、ワークWが半導体ウェハであれば、バックグラインド工程、回路形成工程、ダイシング工程やダイソート工程等が挙げられ、ワークWが表示装置構成部材であれば、積層工程や移送工程等が挙げられる。これら各種加工工程により、ワークWは加工物W'に加工される。ここで、粘着シート1は、ワークWの加工工程の後、後述するようにワークWから剥離されるため、加工工程の間ワークWを仮固定するために用いられるということができる。

[0092] (3) 剥離工程

次に、加工物W'が貼着された状態の粘着シート1を、圧力制御装置10のチャンバー内に載置する(図4(c))。ここで、後述する減圧処理において空間Cを効果的に膨張させるため、加工物W'が貼着された状態の粘着シート1を、加工物W'が粘着シート1の下側となるように、チャンバー内に載置することが好ましい。ただし、加工物W'の重さが十分に小さい等(特に、加工物W'が粘着シート1よりも軽い場合)、減圧処理において空間

Cを膨張させることができる場合は、加工物W' が粘着シート1の上側となるように、チャンバー内に載置してもよい。

[0093] 続いて、チャンバー内圧力を低下させる（減圧処理、図4（d））。すると、空間C中の気体の圧力は、チャンバー内圧力に比べて相対的に高い状態となるため、かかる空間C中の気体が体積膨張することにより、粘着剤層2内において空間Cを膨張させるような圧力が粘着剤層2に付与される。

[0094] このような圧力として、少なくとも空間Cには、縦方向（粘着剤層2の粘着面Pの法線方向）に沿った方向で膨張させる向きの圧力が付与されることになる。ここで、粘着剤層2が複数の凹部3を有することにより、空間Cが複数形成されている場合には、一つの空間Cに対して付与される横方向（粘着剤層2における粘着面Pの平面方向）の圧力が、その空間Cに隣接する空間Cにおける横方向の圧力により相殺される場合、縦方向の圧力が相殺されずに残り、空間Cの縦方向へ膨張させようとする力がより顕著なものとなるため、好ましい。

[0095] 上記減圧処理は、貼付環境の雰囲気圧力よりも低くすることが好ましく、チャンバー内の雰囲気圧力が貼付環境の雰囲気圧力よりも10kPa以上の差を有するように低くすることがより好ましく、当該雰囲気圧力の差が30kPa以上とすることがさらに好ましく、50kPa以上とすることがよりさらに好ましく、80kPa以上とすることがさらに好ましく、90kPa以上とすることが特に好ましい。貼付環境の雰囲気圧力よりも低くなるように上記減圧処理を行うことにより、空間C中の気体をより効果的に膨張させることができる。なお、チャンバー内の圧力の下限值は特に限定されないが、技術的な観点から、通常は 10^{-7} Pa以上であり、好ましくは 10^{-5} Pa以上、より好ましくは 10^{-1} Pa以上、よりさらに好ましくは10Pa以上、よりさらに好ましくは100Pa以上、特に好ましくは1000Pa以上である。

[0096] かかる減圧処理の結果、図4（d）に示されるように、空間Cの膨張により粘着剤の縦方向へ基材を押し上げる力が、被着体との粘着力を上回る場合

、その箇所から粘着剤層 2 は加工物 W' から一部または全て剥離する（図 4（e））。粘着剤層 2 が複数の凹部 3 を有することにより、空間 C が複数形成されるため、膨張する箇所が増えて結果的に剥離のきっかけとなる箇所が増えるため好ましい。なお、粘着剤層 2 は硬質であっても軟質であってもよい。粘着剤層 2 が比較的硬質である場合は、図 4（d）に示すように、空間 C および粘着剤層 2 の変形がほとんど認められない状態で、粘着剤層 2 と加工物 W' との界面の剥離が、空間 C 側から進行していく。これは、気体の膨張による圧力が、粘着剤層 2 と加工物 W' とで構成される空間 C の内壁のうち、比較的脆弱な部分である粘着剤層 2 と加工物 W' との界面に集中しやすくなるためであると考えられる。一方、粘着剤層 2 が比較的軟質である場合は、空間 C および粘着剤層 2 が縦方向に変形した後に、図 4（e）に示すように粘着剤層 2 と加工物 W' とが剥離する。このようにして、粘着剤層 2 の加工物 W' への粘着力が低下する。これにより、粘着シート 1 と加工物 W' とを容易に剥離させることができる。ここで、粘着シート 1 と加工物 W' とは、図 4（e）の状態のまま剥離させることもできるし、例えば、加工物 W' が粘着シート 1 の上側となるようにチャンバー内に載置して減圧した場合は、減圧したチャンバー内で加工物 W' と粘着シート 1 とを 180° 反転させることで、加工物 W' の自重により粘着シート 1 と加工物 W' とを剥離させることもできる。

[0097] また、粘着剤層 2 を形成する粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有する場合は、前述した加工工程の後であって、減圧処理の前または後に、活性エネルギー線照射または加熱により、粘着剤層 2 を硬化させることが好ましい。ここで、減圧処理の前に粘着剤層 2 を硬化させる場合、減圧処理の段階で粘着剤層 2 が比較的硬質となっているため、前述したとおり、空間 C および粘着剤層 2 の変形をほとんど起こさずに、粘着剤層 2 と加工物 W' との界面の剥離が、空間 C 側から進行し、粘着剤層 2 と加工物 W' と粘着力を低下させることができる。一方、減圧処理の後に粘着剤層 2 を硬化させると、減圧処理の段階では粘着剤層 2 は比較的軟質であるため、空

間Cおよび粘着剤層2を变形(図4(d))させた後、粘着剤層2を硬化させることでさらに粘着力を低下させることができ、やはり粘着剤層2と加工物W'との剥離が容易になる。

なお、本明細書において粘着剤の「硬化」とは、粘着シート1を被着体(ワークW, 加工物W')に貼着したのちに行われる反応をいう。そのため、例えば前述した粘着剤の「架橋」とは明確に区別される。

- [0098] 粘着剤組成物が活性エネルギー線硬化性を有する場合、粘着剤組成物を硬化させるための活性エネルギー線としては、電離放射線、すなわち、紫外線、X線、電子線などが挙げられる。これらのうちでも、比較的照射設備の導入の容易な紫外線が好ましい。
- [0099] 電離放射線として紫外線を用いる場合には、取り扱いの容易さから波長200~380nm程度の紫外線を含む近紫外線を用いればよい。光量としては、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物が有する活性エネルギー線硬化性基の種類や粘着剤層2の厚さに応じて適宜選択すればよく、通常50~1500mJ/cm²程度であり、200~1000mJ/cm²が好ましく、300~800mJ/cm²がより好ましい。また、紫外線照度は、通常50~1500mW/cm²程度であり、200~1000mW/cm²が好ましく、300~800mW/cm²がより好ましい。紫外線源としては特に制限はなく、例えば無電極ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、U V-LEDなどが用いられる。
- [0100] 電離放射線として電子線を用いる場合には、その加速電圧については、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物が有する活性エネルギー線硬化性基の種類や粘着剤層2の厚さに応じて適宜選定すればよく、通常加速電圧10~1000kV程度であることが好ましい。また、照射線量は、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物が適切に硬化する範囲に設定すればよく、通常10~1000kradの範囲で選定される。電子線源としては、特に制限はなく、例えばコッククロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミترون型、高周波型などの各種電

子線加速器を用いることができる。

[0101] 粘着剤組成物を効果的に硬化させる観点から、これらの活性エネルギー線は、粘着シート1における粘着面P（加工物W'が貼着された面）とは反対の面側から照射することが好ましい。

[0102] 一方、粘着剤組成物が熱硬化性を有する場合、粘着剤組成物を硬化させるための加熱手段としては、例えば、ホットプレート、熱風乾燥機、近赤外線ランプなどの適当な手段を採用することができる。加熱条件は、粘着剤層2の熱硬化に要する加熱温度、所望の剥離性、ワークWや加工物W'等の耐熱性、加熱手段等により適宜設定される。一般的な加熱条件として、例えばホットプレートを用いる場合、温度80～250℃、加熱時間5秒～60秒間等が例示される。

[0103] 以上述べた本実施形態に係る粘着シートの剥離方法によれば、粘着シート1の粘着剤層2が粘着面Pに有する凹部3と、被着体（ワークW，加工物W'）との間に空間Cを形成し、かかる空間C中の気体を膨張させる減圧処理により、粘着シート1の被着体への粘着力を低下させる。かかる方法によれば、減圧処理により気体を膨張させるとの新規な作用機構により、所望のタイミングで粘着力を低下させることができ、これにより粘着シートと被着体との剥離を容易にすることができる。

[0104] ここで、活性エネルギー線硬化性または熱硬化性のみを利用して粘着剤層2の粘着力を低下させる場合は、硬化反応（すなわち化学反応）を十分に進行させるため、材料の選択が限定されてしまう。しかし、本実施形態によれば、減圧処理による気体の膨張により粘着力を低下させることができるため、活性エネルギー線硬化性もしくは熱硬化性を全く利用しないか、部分的に利用すればよいこととなるため、粘着剤層2を構成する材料の自由度を大きいものとすることができる。また、熱硬化性を利用して粘着剤層2の粘着力を低下させる場合は、ワークWの加工工程の中に加熱する工程が含まれていると、粘着剤層2の粘着力が低下し加工工程中のワークWの仮固定が十分に行えないおそれがあるが、本実施形態においては、熱硬化性を全く利用しな

いか、または部分的にのみ利用すればよいため、ワークWの加工工程の中に加熱工程が含まれる場合であっても、ワークWを十分に仮固定することができる。

[0105] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更、均等物および均等方法をも含む趣旨である。

[0106] 例えば、上記粘着シート1における基材4と粘着剤層2との間には、他の層が介在していてもよい。

[0107] また、別の実施形態においては、粘着シートは、基材を備えず、粘着剤層のみからなる両面粘着シートであってもよい。例えば、他の一実施形態においては、第1の粘着面および第2の粘着面を有する両面粘着シートと、第1の粘着面に貼着された第1の被着体とを剥離する方法とすることができる。第2の粘着面には、例えば、第2の被着体が貼着されていてもよい。この場合において、前述した実施形態と同様に、第1の粘着面には凹部が形成されており、第1の被着体はかかる凹部により独立した空間が生じるように粘着剤層に貼着される。かかる第1の被着体ならびに粘着シート（および第2の被着体）に対し減圧処理を行うことにより、空間中の気体が膨張し、第1の被着体に対する両面粘着シートの粘着力が低下することにより、第1の被着体と粘着シートとを剥離させることができる。

実施例

[0108] 以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0109] 〔実施例1〕

（a）剥離シートの作成

ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、製品名「ルミラー」、厚さ75 μ m）に図5（a）の模様となるようにエンボス加工を施してエンボスフィルム（1）を得た。エンボスフィルム（1）のエンボス加工

面に剥離剤として、剥離シート（リンテック株式会社製，製品名「SP-PE T381130」）の剥離剤と同じ組成の剥離剤を、乾燥後の厚さが0.1 μm となるようにマイヤーバーで塗布し、130℃で30秒間乾燥させて、表面にエンボスパターンを有する剥離シート（1）を作製した。

[0110] （b）粘着剤の調製

n-ブチルアクリレート52質量部、メチルメタクリレート20質量部および2-ヒドロキシエチルアクリレート28質量部を共重合してなる（メタ）アクリル酸エステル共重合体（メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（MOI）を（メタ）アクリル酸エステル共重合体のヒドロキシ基100当量に対して90当量を添加して反応、重量平均分子量58万、固形分濃度35質量%）100質量部（固形分質量部）と、エネルギー線硬化型ウレタンアクリレート系オリゴマー（日本合成化学工業株式会社製，製品名「紫光UV-6100B」，質量平均分子量6700，ガラス転移温度0℃）100質量部（固形分）と、イソシアネート系架橋剤（東ソー株式会社製，製品名「コロネートL」，固形分濃度75質量%）0.4質量部（固形分質量部）と、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BASF社製，製品名「イルガキュア184」）3.0質量部とを混合し、エネルギー線硬化型粘着剤を調製した。

[0111] ここで、ポリスチレン換算重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ装置（東ソー株式会社製，製品名「HLC-8020」）を用い、下記条件にて測定（GPC測定）した標準ポリスチレン換算値である。

[0112] <GPC測定条件>

- ・カラム : 「TSK guard column HXL-L」、「TSK gel G2500HXL」、「TSK gel G2000HXL」、「TSK gel G1000HXL」（いずれも東ソー株式会社製）を順次連結したもの
- ・カラム温度 : 40℃
- ・展開溶媒 : テトラヒドロフラン

- ・流速 : 1.0 mL/min
- ・検出器 : 示差屈折計
- ・標準試料 : ポリスチレン

[0113] (c) 粘着シートの作製

上記 (a) で作成した剥離シートの剥離処理面に、上記 (b) で調製したエネルギー線硬化型粘着剤を、乾燥後の厚さがエンボスの頂点から $25\ \mu\text{m}$ となるようにナイフコーターで塗布し、 110°C で2分間乾燥させて粘着剤層を形成した。得られた粘着剤層に、基材としてのポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱樹脂株式会社製、製品名「ダイアホイル」、厚さ $50\ \mu\text{m}$ ）を貼り合わせ、その後、 23°C 、相対湿度 50% の条件下で7日間シーズニングして、これを粘着シートとした。

[0114] [実施例2]

ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、製品名「ルミラー」、厚さ $75\ \mu\text{m}$ ）に図6 (a) の模様となるようにエンボス加工を施してエンボスフィルム (2) を得た。エンボスフィルム (2) のエンボス加工面に剥離剤として、剥離シート（リンテック株式会社製、製品名「SP-PE T381130」）の剥離剤と同じ組成の剥離剤を、乾燥後の厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ となるようにマイヤーバーで塗布し、 130°C で30秒間乾燥させて、表面にエンボスパターンを有する剥離シート (2) を作製した。

得られた剥離シート (2) を用いた以外は実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

[0115] [実施例3]

ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、製品名「ルミラー」、厚さ $75\ \mu\text{m}$ ）に図7 (a) の模様となるようにエンボス加工を施してエンボスフィルム (3) を得た。エンボスフィルム (3) のエンボス加工面に剥離剤として、剥離シート（リンテック株式会社製、製品名「SP-PE T381130」）の剥離剤と同じ組成の剥離剤を、乾燥後の厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ となるようにマイヤーバーで塗布し、 130°C で30秒間乾燥させて

、表面にエンボスパターンを有する剥離シート（３）を作製した。

得られた剥離シート（３）を用いた以外は実施例１と同様にして、粘着シートを作製した。

[0116] ＜エンボス面の凸部面積率の測定＞

各実施例にて用いた剥離シートのエンボス面（エンボスパターンを有する剥離処理面）を、デジタル顕微鏡（倍率２０～５０倍）を用いて、任意に選択した範囲を上面から垂直方向に撮影し、画像を取得した。

なお、当該撮影に際し、より具体的には、垂直方向から目視にて接着面に該当する側（非凸部）に焦点を当てて撮影した。

そして、取得した画像において、所定の長方形で囲まれた領域Ｔを１領域任意に選択し、これを「領域Ｔの画像」とした。ここで、領域Ｔの選択においては、エンボスパターンの認識のしやすさと規則性を考慮し、剥離シート（１）では縦４ｍｍ×横５ｍｍを、剥離シート（２）では縦８ｍｍ×横１０ｍｍを、剥離シート（３）では縦２ｍｍ×横２．５ｍｍを、それぞれ選択した。

なお、デジタル顕微鏡の撮影条件は以下のとおりである。

[0117] （測定機器）

株式会社キーエンス製、製品名「デジタルマイクロスコープＶＨＸ－５０００」、高解像度ズームレンズＶＨＸ－ＺＳＴ１００倍

（測定条件）

撮影方式：ＨＤＲ撮影

エッジ強調：ＯＦＦ

[0118] 次に、取得した「領域Ｔの画像」を基に、上記と同じデジタル顕微鏡を用いて自動面積計測を行ない、領域Ｔに存在する各凸部の面積を得た。

自動面積計測では、まず、デジタル顕微鏡を用いた画像処理により、領域Ｔに存在する凸部の境界の画定および二値化を行い、二値化画像を得た。なお、デジタル顕微鏡の画像処理では凸部の境界が画定できない場合は、上記「領域Ｔの画像」を照合しながら手入力にて凸部の境界を画定し、二値化画

像を得た。次に、得られた二値化画像の数値（面積）の計測を行ない、全ての凸部の合計面積を測定した。

その後、凸部面積率を下記式に基づき算出した。測定結果を表 1 に示す。

凸部面積率＝〔領域 T における凸部面積／領域 T の総面積〕× 100

また、実施例 1～3 の剥離シートのエンボス面について得られた二値化画像をそれぞれ図 5（b）、図 6（b）、および図 7（b）に示す。

[0119] <粘着面の凹部面積率の測定>

各実施例で得られた粘着シートの粘着面を、ガラス板（コーニング株式会社製、製品名「イーグル X G」）に貼り合せ、接着面をガラス板越しにデジタル顕微鏡（倍率 20～50 倍）を用いて、粘着面上の任意に選択した範囲を上面から垂直方向に撮影し、画像を取得した。得られた画像を図 8（a）、図 9（a）、および図 10（a）に示す。

なお、当該撮影に際し、より具体的には、垂直方向から目視にて非凹部だと判断した部位の上方から順に焦点を移動し、初めに焦点があった部分を非凹部として撮影した。

そして、取得した連結画像において、縦 6 mm×横 8 mm の長方形で囲まれた領域 D を 1 領域任意に選択し、これを「領域 D の画像」とした。

なお、デジタル顕微鏡の撮影条件は以下のとおりである。

[0120] （測定機器）

株式会社キーエンス製、製品名「デジタルマイクロスコープ VHX-5000」、高解像度ズームレンズ VHX-ZST100 倍

（測定条件）

- ・落射照明：ON
- ・ステージ透過照明：OFF
- ・照明きりかえ：同軸落射
- ・エッジ強調：OFF

[0121] 次に、取得した「領域 D の画像」を基に、上記と同じデジタル顕微鏡を用いて自動面積計測を行ない、領域 D に存在する各凹部の面積を得た。

自動面積計測では、まず、デジタル顕微鏡を用いた画像処理により、領域Dに存在する凹部の境界の画定および二値化を行い、二値化画像を得た。なお、デジタル顕微鏡の画像処理では凹部の境界が画定できない場合は、上記「領域Dの画像」を照合しながら手入力にて凹部の境界を画定し、二値化画像を得た。次に、得られた二値化画像の数値（面積）の計測を行ない、全ての凹部の合計面積を測定した。

その後、凹部面積率を下記式に基づき算出した。測定結果を表1に示す。

凹部面積率＝〔領域Dにおける凹部面積／領域Dの総面積〕×100

また、実施例1～3の粘着シートの粘着面について得られた二値化画像をそれぞれ図8（b）、図9（b）、および図10（b）に示す。

[0122] <粘着力（UV照射前）の測定>

各実施例で得られた粘着シートを縦25mm×横300mmの大きさに切断した後、23℃、50%RH（相対湿度）の環境下で、ガラス板（日本板硝子株式会社製、ソーダライムガラス、縦150mm×横70mm×厚さ2mm）に貼付し、同じ環境下で24時間静置した。静置後、JIS Z0237：2000に基づき、180°引き剥がし法により、引っ張り速度300mm／分にて、各粘着シートの粘着力を測定した。測定結果を表1に示す。

[0123] <粘着力（UV照射後）の測定>

各実施例で得られた粘着シートを縦25mm×横300mmの大きさに切断した後、23℃、50%RH（相対湿度）の環境下で、ガラス板（日本板硝子株式会社製、ソーダライムガラス、縦150mm×横70mm×厚さ2mm）に貼付し、同じ環境下で24時間静置した。その後、石英ガラス製のチャンバーの中に静置し、照射紫外線照射装置（ヘレウス社製、製品名「ライトハンマー 10 MARK II」、無電極ランプ）を用いて、石英ガラス上から2cmの照射距離にて紫外線照射した後に、チャンバーから粘着シートとガラス板を取り出して、JIS Z0237：2000に基づき、180°引き剥がし法により、引っ張り速度300mm／分にて、各粘着シ

ートの粘着力を測定した。測定結果を表 1 に示す。

紫外線照射条件は、波長 200～380 nm の範囲において、照度 700 mW/cm²、光量 700 mJ/cm² とし、当該照度及び光量は照度・光量計（E I T 社製、製品名「UV Power Puck II」）を用いて照度および光量を測定した。

[0124] ＜粘着力（UV 照射ならびに減圧後）の測定＞

各実施例で得られた粘着シートを縦 25 mm×横 300 mm の大きさに切断した後、23℃、50%RH（相対湿度）の環境下で、ガラス板（日本板硝子株式会社製、ソーダライムガラス、縦 150 mm×横 70 mm×厚さ 2 mm）に貼付し、同じ環境下で 24 時間静置した。静置後、石英ガラス製のチャンバーの中に静置し、照射紫外線照射装置（ヘレウス社製、製品名「ライトハンマー 10 MARK II」、無電極ランプ）を用いて、石英ガラス上から 2 cm の照射距離にて紫外線照射した後に、チャンバーとホースで接続した減圧器を用いて、チャンバー内の雰囲気圧力が 2 kPa になるまで減圧して 10 秒間保持した後、減圧状態を開放して、チャンバーから粘着シートとガラス板を取り出して、JIS Z0237:2000 に基づき、180° 引き剥がし法により、引っ張り速度 300 mm/分にて、各粘着シートの粘着力を測定した。測定結果を表 1 に示す。

紫外線照射条件は、＜粘着力（UV 照射後）の測定＞と同様の条件とした。

[0125] ＜粘着力減少率＞

下記式によって粘着力減少率を算出した。結果を表 1 に示す。

粘着力減少率（%）＝（UV 照射後粘着力－減圧後粘着力）／（UV 照射後粘着力）×100

[0126] ＜応力緩和率＞

各実施例において、エンボスフィルムを重剥離シート（リンテック株式会社製、製品名「SP-PET382050」、厚さ 38 μm、シリコーン系剥離剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム）に変更し、基材

を軽剥離シート（リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、厚さ $38\mu\text{m}$ 、シリコン系剥離剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム）に変更し、乾燥後の粘着剤層の厚さが $50\mu\text{m}$ となるように塗布したこと以外は実施例に記載の通りの手順で、2枚の剥離シートに挟持された基材レスの両面粘着シートを作成した。

基材レスの両面粘着シートを 23°C 、 $50\%\text{RH}$ の雰囲気下で2週間放置し、照射紫外線照射装置（ヘレウス社製、製品名「ライトハンマー 10 MARK II」、無電極ランプ）を用いて紫外線を照射した。

紫外線照射条件は、波長 $200\sim 380\text{nm}$ の範囲において、照度 $700\text{mW}/\text{cm}^2$ 、光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ とし、当該照度及び光量は照度・光量計（EIT社製、製品名「UV Power Puck II」）を用いて照度および光量を測定した。

[0127] その後、上記粘着剤層を複数層積層した粘着シートから 15mm 幅 $\times 120\text{mm}$ 長のサンプルを切り出し、積層体の最表層に積層された剥離シートを剥し、サンプル測定範囲が 15mm 幅 $\times 100\text{mm}$ 長になるようにサンプルを万能引張試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフAG-10kNIS）にセットした。そして、 23°C 、 $50\%\text{RH}$ （相対湿度）の環境下にて、引張速度 $200\text{mm}/\text{分}$ でサンプルを伸長させ、 10% 伸長時の応力A（Pa）と、伸長停止から300秒後の応力B（Pa）とを測定した。測定はMD方向、つまり粘着剤の塗布方向と平行である方向のみを測定した。測定された応力Aおよび応力Bから、以下の式を用いて、応力緩和率（%）を算出した。測定結果を表1に示す。

$$\text{応力緩和率 (\%)} = \{ (A - B) / A \} \times 100 (\%)$$

[0128] <破断伸度>

応力緩和率の測定に使用したサンプルと同じ形態、大きさのサンプルを、前述の応力緩和率の測定と同じ様にサンプル測定範囲が 15mm 幅 $\times 100\text{mm}$ 長となるように万能引張試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフAG-10kNIS）にセットした。そして、 23°C 、 $50\%\text{RH}$ （相対湿

度)の環境下にて、引張速度200mm/分でサンプルを伸長させ破断した時のサンプルの長さC(mm)を測定した。測定はMD方向、つまり粘着剤の塗布方向と平行である方向のみを測定した。破断した時のサンプルの長さC(mm)から、以下の式を用いて破断伸度(%)を算出した。測定結果を表1に示す。

$$\text{破断伸度 (\%)} = \{C / \text{測定前のサンプル長さ}\} \times 100 (\%)$$

[0129] <ゲル分率>

実施例で得られた粘着シートを80mm×80mmの大きさに裁断して、剥離シートを除去した粘着剤層をポリエステル製メッシュ(メッシュ数:200メッシュ/インチ)に包み、粘着剤のみの質量を精密天秤にて秤量した。このときの質量をM1とする。

次に、酢酸エチル溶剤に上記粘着剤のサンプルを室温(23℃)で24時間浸漬させた。その後粘着剤を取り出し、温度23℃、50%RHの環境下で、24時間風乾させ、さらに80℃のオーブン中にて12時間乾燥させた。乾燥後の粘着剤のみの質量を、精密天秤にて秤量した。このときの質量をM2とする。ゲル分率(%)は、(M2/M1)×100で表される。測定結果を表1に示す。

[0130] [表1]

	剥離シート	エンボス面の 凸部面積率 (%)	粘着面の 凹部面積率 (%)	粘着力 (N/2.5mm)			UV照射後の 減圧による 粘着力減少率 (%)	UV照射後の 応力緩和率 (%)	UV照射後の 破断伸度 (%)	ゲル分率 (%)
				UV照射前	UV照射後	減圧後				
実施例1	剥離シート(1)	73	33	9.44	0.60	0.37	38.3	57.0	141.0	9.78
実施例2	剥離シート(2)	86	51	5.75	0.50	0.30	40.0	58.7	140.0	7.32
実施例3	剥離シート(3)	87	23	9.44	0.62	0.50	19.4	57.5	138.5	8.02

[0131] 表1に示される通り、実施例1～3のいずれにおいても、減圧処理を行うことにより粘着力が低下し、粘着シートと被着体との剥離が容易になることが確認された。

符号の説明

[0132] 1…粘着シート

2 …粘着剤層

3 …凹部

4 …基材

P …粘着面

C …空間

W …ワーク

W' …加工物

E …端部

10 …圧力制御装置

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも粘着剤層を備える粘着シートと、前記粘着剤層の粘着面に貼着された被着体とを剥離する粘着シートの剥離方法であって、
 前記粘着剤層は、前記粘着面に凹部を有し、
 前記被着体は、前記粘着剤層の前記凹部により独立した空間が生じるように前記粘着シートに貼着されており、
 少なくとも前記被着体が貼着された前記粘着シートに対し、前記空間中の気体を膨張させる減圧処理を行うことにより、前記粘着剤層の粘着力を低下させ、前記粘着シートと前記被着体とを剥離することを特徴とする粘着シートの剥離方法。
- [請求項2] 前記減圧処理は、前記粘着シートを前記被着体に貼着した環境の雰囲気圧力よりも低くすることを特徴とする請求項1に記載の粘着シートの剥離方法。
- [請求項3] 前記粘着剤層を形成する粘着剤組成物は、活性エネルギー線硬化性および熱硬化性を有さないことを特徴とする請求項1または2に記載の粘着シートの剥離方法。
- [請求項4] 前記粘着剤組成物は（メタ）アクリル酸エステル重合体を含有することを特徴とする請求項3に記載の粘着シートの剥離方法。
- [請求項5] 前記粘着剤層を形成する粘着剤組成物は、活性エネルギー線硬化性または熱硬化性を有することを特徴とする請求項1または2に記載の粘着シートの剥離方法。
- [請求項6] 前記活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は、側鎖に活性エネルギー線硬化性基を有する（メタ）アクリル酸エステル重合体を含有することを特徴とする請求項5に記載の粘着シートの剥離方法。
- [請求項7] 前記粘着剤層に対しエネルギー線を照射して前記粘着剤層を硬化させたのち、前記減圧処理を行うことを特徴とする請求項5または6に記載の粘着シートの剥離方法。
- [請求項8] 前記減圧処理を行ったのち、前記粘着剤層に対しエネルギー線を照

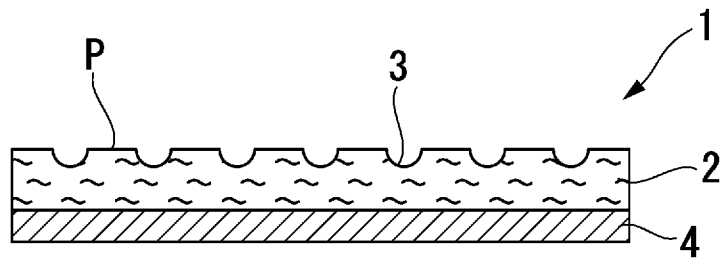
射して前記粘着剤層を硬化させることを特徴とする請求項5または6に記載の粘着シートの剥離方法。

[請求項9] 前記粘着シートは、前記被着体の仮固定に用いられることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の粘着シートの剥離方法。

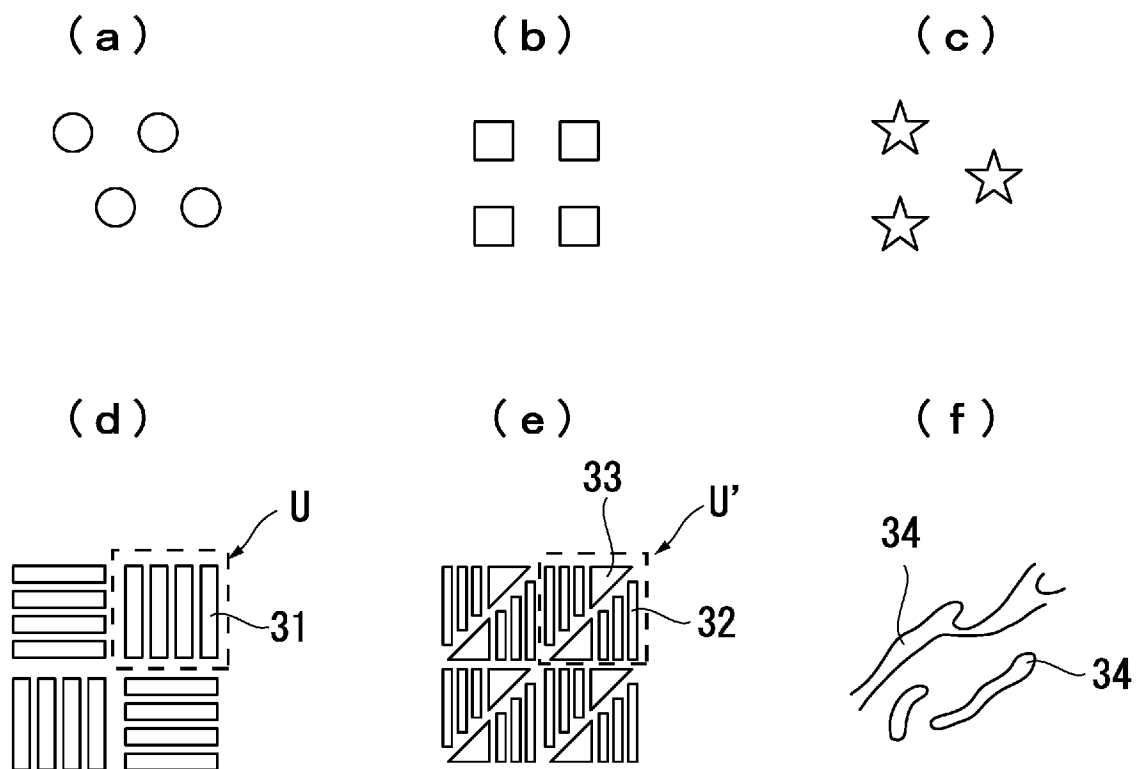
[請求項10] 前記被着体は電子部材または光学部材であることを特徴とする請求項9に記載の粘着シートの剥離方法。

[請求項11] ワークを加工して得られる加工物の製造方法であって、
ワークと、少なくとも粘着剤層を備え、前記粘着剤層の粘着面に凹部を有する粘着シートとを、前記粘着面の前記凹部と前記ワークとで独立した空間が生じるように貼着する貼着工程と、
前記粘着シートに貼着された前記ワークを加工して加工物とする加工工程と、
少なくとも前記加工物が貼着された前記粘着シートを減圧環境に置いて前記空間中の気体を膨張させる減圧処理を行うことにより、前記粘着剤層の粘着力を低下させ、前記加工物と前記粘着シートとを剥離する剥離工程と
を備えることを特徴とする加工物の製造方法。

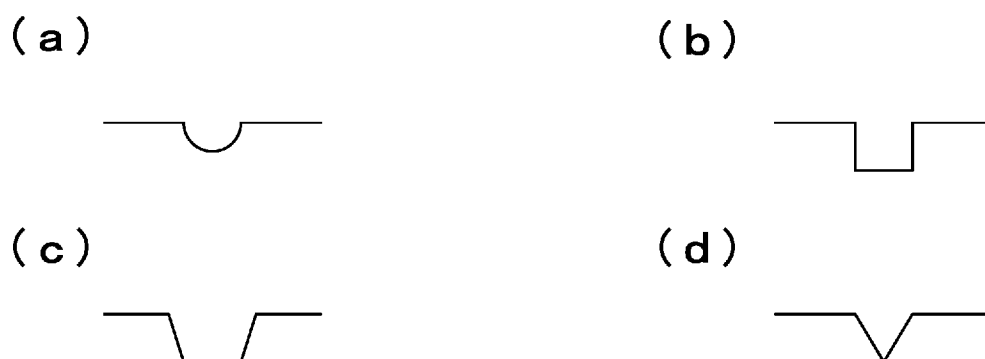
[図1]



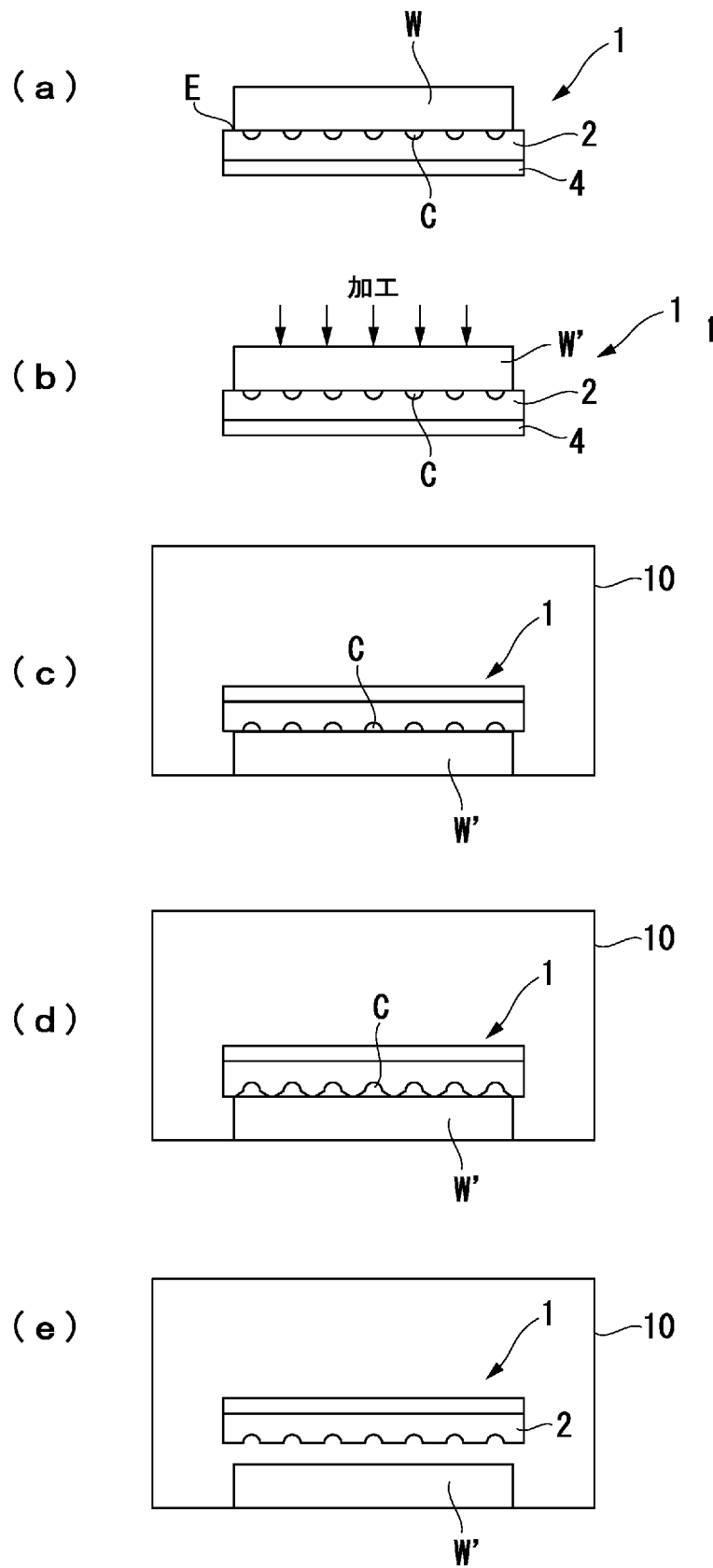
[図2]



[図3]

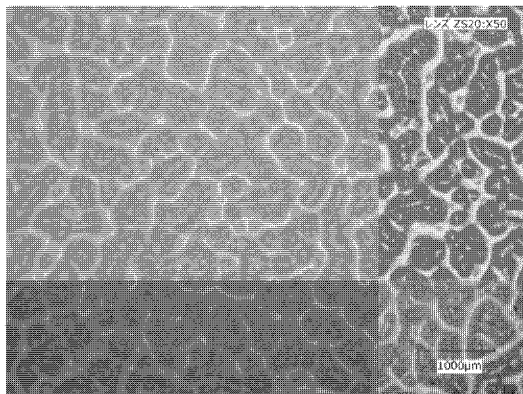


[図4]

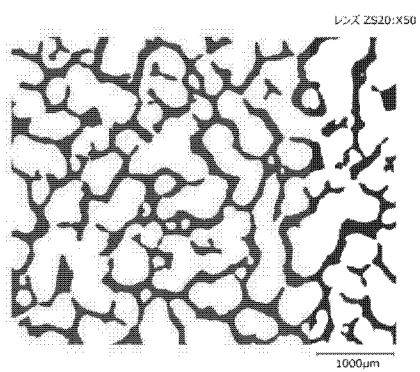


[図5]

(a)

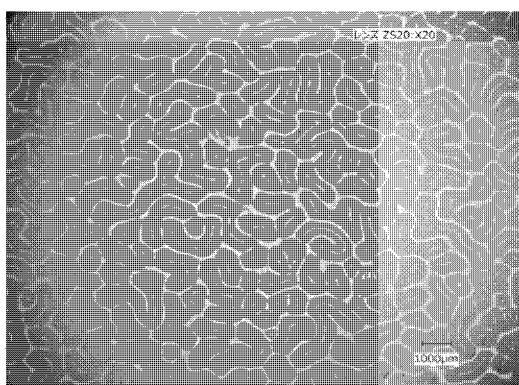


(b)

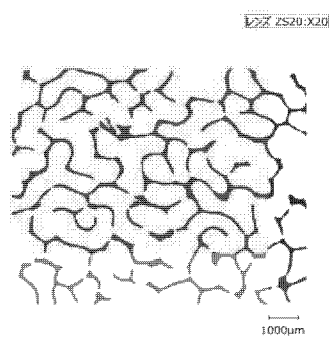


[図6]

(a)

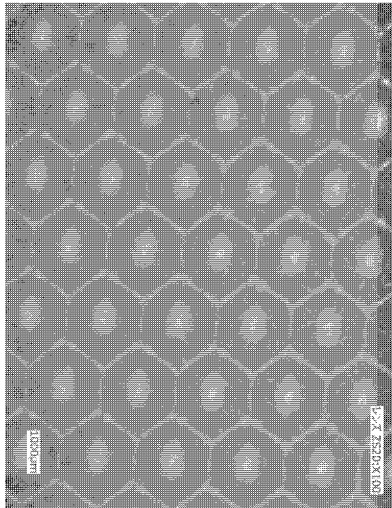


(b)

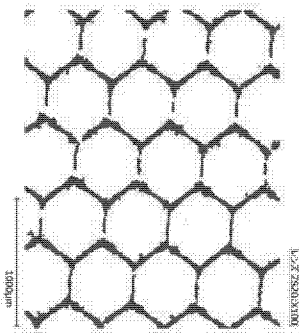


[図7]

(a)

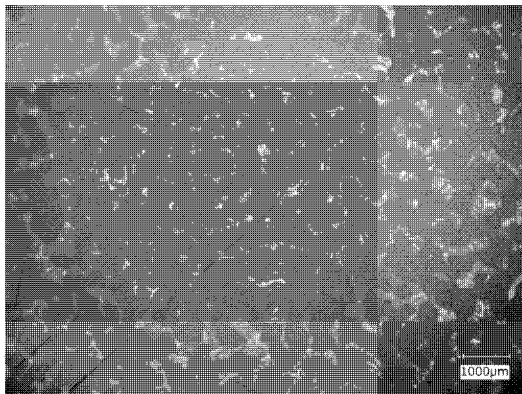


(b)

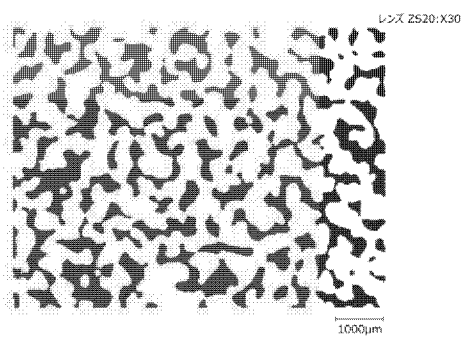


[図8]

(a)

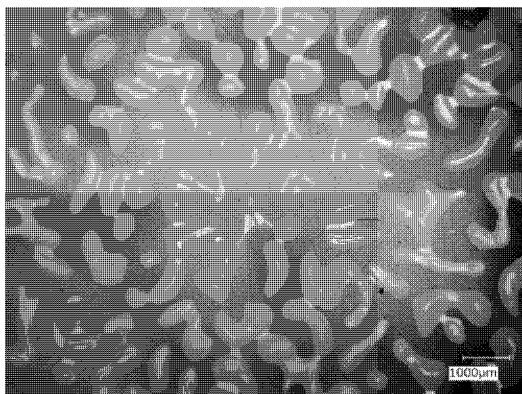


(b)

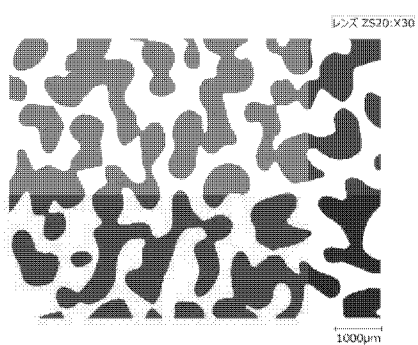


[図9]

(a)

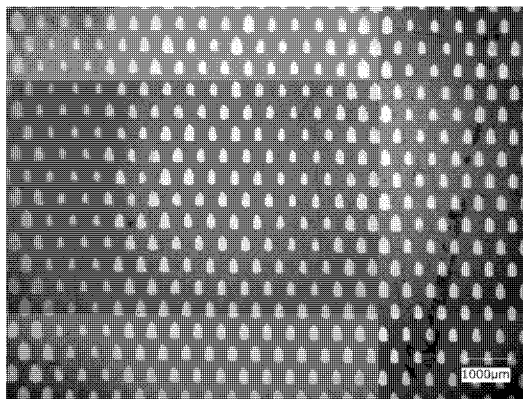


(b)

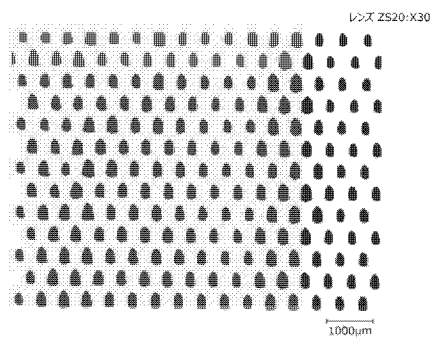


[図10]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J5/00 (2006.01) i, C09J7/38 (2018.01) i, C09J133/04 (2006.01) i,
H01L21/683 (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, B32B1/00-43/00, H01L21/304, 21/683, 21/78

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-035660 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 19	1-4
Y	February 2009, claims 1, 6-8, paragraphs [0007], [0008], [0019], [0024]-[0029], [0033]-[0037], [0042]-[0050], examples 1-8, fig. 1, 2 (Family: none)	5-11

☒ 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

13 June 2018 (13.06.2018)

Date of mailing of the international search report

26 June 2018 (26.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012837

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-129701 A (NITTO DENKO CORP.) 10 June 2010, claims 1, 3, 5, paragraphs [0007], [0031]-[0050], [0054]-[0057], [0132]-[0135], [0161], example 1 & US 2010/0129989 A1, claims 1, 3, 5, paragraphs [0007], [0054]-[0074], [0078]-[0081], [0161]-[0164], [0204], example 1 & CN 101740353 A & KR 10-2010-0059736 A & TW 201028455 A	5-11
Y	JP 2012-136678 A (NITTO DENKO CORP.) 19 July 2012, claims 1, 9, paragraphs [0002], [0042]-[0050], [0054], [0055], [0059], tables 1, 2 & US 2012/0165489 A1, claims 1, 9, paragraphs [0005]-[0007], [0116]-[0137], [0171], tables 1, 2 & EP 2471884 A1 & CN 102559106 A & KR 10-2012-0075408 A & TW 201231587 A	5-11
Y	JP 2002-121505 A (NITTO DENKO CORP.) 26 April 2002, claims 1-3, 7, 8, paragraphs [0002], [0011]-[0015], [0036], [0046]-[0052], examples 1, 2 & US 2004/0000370 A1, claims 1-3, 7, 8, paragraphs [0002], [0015]-[0019], [0040], [0050]-[0062], examples 1, 2 & WO 2002/033018 A2 & CN 1469914 A	5-11
Y	JP 2012-193317 A (NITTO DENKO CORP.) 11 October 2012, claim 1, paragraphs [0027]-[0029], [0067]-[0069] & US 2012/0237764 A1, claim 1, paragraphs [0048]-[0051], [0113]-[0115] & EP 2500390 A1 & CN 102676078 A	5-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J5/00(2006.01)i, C09J7/38(2018.01)i, C09J133/04(2006.01)i, H01L21/683(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, B32B1/00-43/00, H01L21/304, 21/683, 21/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-035660 A（日本ゼオン株式会社）2009.02.19, 請求項 1, 6-8, 段落[0007], [0008], [0019], [0024]-[0029], [0033]-[0037], [0042]-[0050], 実施例 1-8, 図 1, 2 (ファミリーなし)	1-4 5-11

☒ 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

13.06.2018

国際調査報告の発送日

26.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田澤 俊樹

4 Z

3836

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-129701 A (日東電工株式会社) 2010. 06. 10, 請求項 1, 3, 5, 段落[0007], [0031]-[0050], [0054]-[0057], [0132]-[0135], [0161], 実施例 1 & US 2010/0129989 A1, 請求項 1, 3, 5, 段落[0007], [0054]-[0074], [0078]-[0081], [0161]-[0164], [0204], Example 1 & CN 101740353 A & KR 10-2010-0059736 A & TW 201028455 A	5-11
Y	JP 2012-136678 A (日東電工株式会社) 2012. 07. 19, 請求項 1, 9, 段落[0002], [0042]-[0050], [0054], [0055], [0059], 表 1, 2 & US 2012/0165489 A1, 請求項 1, 9, 段落[0005]-[0007], [0116]-[0137], [0171], TABLE 1, 2 & EP 2471884 A1 & CN 102559106 A & KR 10-2012-0075408 A & TW 201231587 A	5-11
Y	JP 2002-121505 A (日東電工株式会社) 2002. 04. 26, 請求項 1-3, 7, 8, 段落[0002], [0011]-[0015], [0036], [0046]-[0052], 実施例 1, 2 & US 2004/0000370 A1, 請求項 1-3, 7, 8, 段落[0002], [0015]-[0019], [0040], [0050]-[0062], EXAMPLE 1, 2 & WO 2002/033018 A2 & CN 1469914 A	5-11
Y	JP 2012-193317 A (日東電工株式会社) 2012. 10. 11, 請求項 1, 段落[0027]-[0029], [0067]-[0069] & US 2012/0237764 A1, 請求項 1, 段落[0048]-[0051], [0113]-[0115] & EP 2500390 A1 & CN 102676078 A	5-11