

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4969744号
(P4969744)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

| | |
|-----------------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| C09J 4/06 (2006.01) | C09J 4/06 |
| C09J 7/02 (2006.01) | C09J 7/02 Z |
| C09J 133/14 (2006.01) | C09J 133/14 |
| C09J 183/10 (2006.01) | C09J 183/10 |
| C09J 151/08 (2006.01) | C09J 151/08 |

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|----------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-266261 (P2001-266261) | (73) 特許権者 | 000108454 |
| (22) 出願日 | 平成13年9月3日(2001.9.3) | | ソマール株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2003-73629 (P2003-73629A) | | 東京都中央区銀座四丁目11番2号 |
| (43) 公開日 | 平成15年3月12日(2003.3.12) | (74) 代理人 | 100105681 |
| 審査請求日 | 平成20年8月12日(2008.8.12) | | 弁理士 武井 秀彦 |
| 前置審査 | | (72) 発明者 | 津田 浩司 |
| | | | 東京都中央区銀座四丁目11番2号 ソマール株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 松村 泰男 |
| | | | 東京都中央区銀座四丁目11番2号 ソマール株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 浅井 聡 |
| | | | 東京都中央区銀座四丁目11番2号 ソマール株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着組成物及び粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 活性水素を有する官能基を持つ(メタ)アクリル系粘着性ポリマー、(b) 光重合性の(メタ)アクリル系オリゴマー及び(メタ)アクリル系モノマー、(c) 光重合開始剤、(d) 該活性水素に対して反応性を有する架橋剤及び(e) シリコン系グラフト共重合体を含有する粘着組成物であって、
前記(b)を、前記(a)100重量部当り、5~200重量部含み、
前記(c)の割合が、前記(b)に対して、0.1~30重量%であり、
前記(d)の割合が、前記(a)に含まれる活性水素及び(e)に含まれる活性水素を加えた全活性水素1当量当り、0.05~1.2当量であり、
前記(e)の割合が、前記(a)100重量部当り、0.1~100重量部であり、ポリイミドフィルムに対する初期剥離力が2N/25mm以上であることを特徴とする粘着組成物。

10

【請求項2】

該シリコン系グラフト共重合体が、活性水素を有する官能基を含有する請求項1に記載の粘着組成物。

【請求項3】

該光重合性の(メタ)アクリル系オリゴマー又は(メタ)アクリル系モノマーが、ビスフェノールA型エポキシアクリレートオリゴマーと、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートとからなる請求項1又は2に記載の粘着組成物。

20

【請求項 4】

粘着組成物を基材上に層状に設けた粘着シートにおいて、該粘着組成物として請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の粘着組成物を用いることを特徴とする粘着シート。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の粘着シートからなるフレキシブル印刷回路基板作製用粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線等の電離放射線で硬化し得る粘着組成物及び粘着シートに関する。更には、フレキシブル印刷回路基板作製工程での使用に好適な粘着組成物及び粘着シートに関する。

10

【0002】

【従来の技術】

従来、紫外線硬化型粘着組成物として、アクリル系化合物を配合したもの等が提案されている。

しかし、これらの多くは、被着体に貼付けし、紫外線を照射した後の剥離が容易ではなく、そのために被着体に変形（カール等）してしまう問題や、また、のり残りし易いという問題がある。

また、この粘着剤を設けた粘着シートを、被着体に貼付け、紫外線照射後に剥離する方法での使用（例えば、フレキシブル印刷回路基板作製工程や、その他基板等のダイシング工程、および各種マスキング工程での使用）においては、被着体表面に凹凸がある場合があり、被着体に貼付ける際、粘着部分のむらや、紫外線照射の際に硬化部分のむらができ、被着体からの剥離が容易でなかったり、剥離した時に被着体にのり残りする等の問題がある。

20

更に被着体と粘着シートを貼り合せた際にその間に隙間ができてしまうと、前記問題の他に、この貼合わせ物を、熱が加わりかつ液体中（印刷回路基板製造工程に例えると、エッチング液やめっき液等）に漬かる状態で使用する場合には、そのシートの一部もしくは全部が剥がれてしまう問題や、そのシートが剥がれた部分より、その液体が、シートと被着体の間に染み込んでしまう問題もある。

【0003】

30

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、紫外線照射で硬化させることによって粘着力が低下する粘着組成物及びその粘着組成物を用いた粘着シートにおいて、被着体へ貼付けし、紫外線照射後の剥離が容易であり、また剥離したときに被着体上にのり残りしない、粘着組成物及び粘着シートを提供することをその課題とする。

更には、フレキシブル印刷回路基板作製工程での使用に好適な粘着シートを提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、以下に示す粘着剤組成物及び粘着シートが提供される。

40

(1) (a) 活性水素を有する官能基を持つ(メタ)アクリル系粘着性ポリマー、(b) 光重合性の(メタ)アクリル系オリゴマー及び(メタ)アクリル系モノマー、(c) 光重合開始剤、(d) 該活性水素に対して反応性を有する架橋剤及び(e) シリコン系グラフト共重合体を含有する粘着組成物であって、

前記(b)を、前記(a)100重量部当り、5~200重量部含み、

前記(c)の割合が、前記(b)に対して、0.1~30重量%であり、

前記(d)の割合が、前記(a)に含まれる活性水素及び(e)に含まれる活性水素を加えた全活性水素1当量当り、0.05~1.2当量であり、

前記(e)の割合が、前記(a)100重量部当り、0.1~100重量部であり、ポリ

50

イミドフィルムに対する初期剥離力が $2 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上であることを特徴とする粘着組成物。

(2) 該シリコン系グラフト共重合体が、活性水素を有する官能基を含有する前記(1)に記載の粘着組成物。

(3) 該光重合性の(メタ)アクリル系オリゴマー又は(メタ)アクリル系モノマーが、ビスフェノールA型エポキシアクリレートオリゴマーと、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートとからなる前記(1)又は(2)に記載の粘着組成物。

(4) 粘着組成物を基材上に層状に設けた粘着シートにおいて、該粘着組成物として前記(1)~(3)のいずれかに記載の粘着組成物を用いることを特徴とする粘着シート。

(5) 前記(4)に記載の粘着シートからなるフレキシブル印刷回路基作製用粘着シート

10

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の組成物は、(a)粘着性成分として活性水素を有する官能基を持つ(メタ)アクリル系粘着性ポリマーを含有する。

このポリマーは、活性水素を有する官能基を持つ(メタ)アクリル系モノマーを単独で重合させるか又は他の(メタ)アクリル系モノマーと共重合させることによって得ることができるもので、常温(23)で粘着性を有するポリマーである。この場合の重合方法は、ラジカル重合法であり、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法、光重合法等が包含される

20

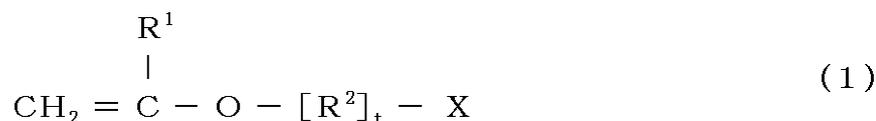
前記活性水素を有する官能基には、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等が包含される。

なお、前記(メタ)アクリル系とは、アクリル系及びノ又はメタクリル系を意味するものである。

【0006】

活性水素を有する官能基を持つ(メタ)アクリル系モノマーは、下記一般式(1)で表すことができる。

【化1】



30

前記式中、 R^1 は水素又はメチル基を示し、 R^2 はアルキレン基、アルキレンオキシ基又はポリアルキレンオキシ基を示し、 X は活性水素含有官能基を示す。 t は0又は1の数を示す。

【0007】

前記アルキレン基、オキシアルキレン基又はポリアルキレンオキシ基 R^2 において、その主鎖中に含まれる原子(炭素又は炭素と酸素)の数は、1~18、好ましくは2~12より好ましくは2~8である。このようなものには、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、オクチレン、ドデシレン、エチレンオキシ、ジエチレンオキシ、トリエチレンオキシ、プロピレンオキシ、ジプロピレンオキシ、ブチレンオキシ、ジブチレンオキシ等が包含される。

40

【0008】

活性水素含有官能基 X としては、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COO}-\text{R}^3-\text{Y}$ (式中、 R^3 は炭素数1~12、好ましくは2~8のアルキレン基、 Y は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基等の活性水素含有官能基を示す)。

前記一般式(1)において、 t が0の場合には、官能基 X は R^2 を介さずに直接ビニル基の炭素原子に結合していることを示し、一方、 t が1の場合には、官能基 X は R^2 を介してビニル基の炭素原子に結合していることを示す。

50

【0009】

前記活性水素を有する官能基を持つ(メタ)アクリル系モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジルヒドロキシプロピル等が挙げられる。

【0010】

前記活性水素を有する官能基を持つ(メタ)アクリル系モノマーと共重合される活性水素を含有しない(メタ)アクリル系モノマーとしては、アクリル酸エステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ベンジルなど、メタアクリル酸エステル、例えばメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

10

【0011】

本発明において用いる好ましい(メタ)アクリル系粘着性ポリマーは、アクリル酸2-エチルヘキシルと、アクリル酸と、メタアクリル酸との共重合体である。

【0012】

本発明で用いる(メタ)アクリル系粘着性ポリマーにおいて、その重量平均分子量は、50,000~1,500,000の範囲である。その重量平均分子量がこれより小さいと、重合体の凝集が弱く、粘着力が弱くなる。一方、これより大きいと、粘着剤組成物の相容性が悪くなる。より好ましい重量平均分子量の範囲は、50,000~1,000,000である。

20

【0013】

本発明の組成物は、(b)光重合性の(メタ)アクリル系オリゴマー又は(メタ)アクリル系モノマーを含有する。光重合性オリゴマーとしては、従来公知の各種のもの、例えばウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーやエポキシ(メタ)アクリレート系オリゴマーが含有され、エポキシ(メタ)アクリレート系オリゴマーとしては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ノボラック型、クレゾールノボラック型などの各種のものがあげられる。

【0014】

光重合性の(メタ)アクリル系モノマーとしては、従来公知の各種のもの、例えば、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(メタクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ジエ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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレートの各種変性体、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートの各種変性体、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレートの各種変性体、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートの各種変性体、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートの各種変性体等が用いられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

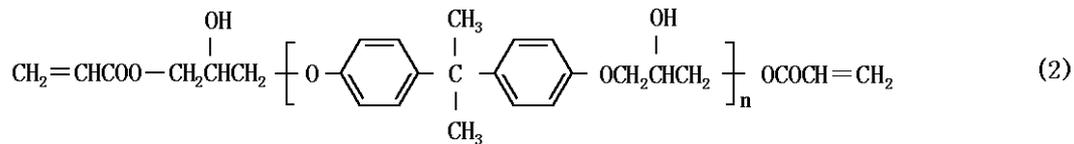
30

40

これらの中でも、エポキシアクリレート系オリゴマーとジトリメチロールプロパントラアクリレートとの組み合わせが、耐熱性、紫外線照射前後の粘着力の点で好ましい。

特に好ましいエポキシアクリレート系オリゴマーは、下記一般式(2)で表される。

【化2】



式中、nは1～5の数字を表し、nが1～2のものが好ましく、特にnが1、2程度のものが好ましい。

オリゴマーやモノマーとの配合割合は、得ようとする粘着剤の耐熱性及び紫外線照射前後の粘着力によって適宜選定することができる。

ここで、(メタ)アクリレートなる記載は、アクリレート、メタクリレート又はそれらの混合物を意味する。

【0015】

本発明の組成物は、(c)光重合開始剤を含有する。

この光重合用開始剤としては、従来公知の各種のものが挙げられる。このようなものには、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系のもの、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モノホリノプロパン-1、ジエトキシアセトフェノン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2プロピル)ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のアセトフェノン系のもの、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系のもの、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ドデシルチオキサントン、ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系、ベンジル、アンスラキノン、2-エチルアンスラキノン、2-tert-ブチルアンスラキノン等が挙げられる。これらの中でも特に、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系のものが、紫外線による光重合性オリゴマー又はモノマーのラジカル重合の反応性、粘着剤の耐熱性の点で好ましい。これらは1種単独でも、2種以上併用してもよい。

【0016】

本発明の組成物は、(d)活性水素に対して反応性を有する架橋剤を含有する。このような架橋剤としては、従来公知の各種のものをを用いることができる。このようなものには、エポキシ系架橋剤及びイソシアネート系架橋剤が包含される。

【0017】

エポキシ系架橋剤は、分子中にエポキシ基を通常2個以上含有するものであり、従来公知の各種のもの、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、レスルシンジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0018】

イソシアネート系架橋剤は、分子中にイソシアネート基を通常2個以上含有するものであり、従来公知の各種のもの、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート3付加物、ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0019】

本発明の組成物は、(e)離型性付与剤として、シリコーン系グラフト共重合体を含有する。

この離型性付与剤とは、粘着組成物の凝集破壊を防ぎ、紫外線照射後の被着体からの剥離を容易にする為のものである。

シリコーン系グラフト共重合体(ポリマー)は、そのポリマーの側鎖として、シリコーン鎖を有するものである。この場合のシリコーン鎖としては、例えば、次の一般式(3)で

10

20

30

40

50

表すものを用いることができる。

【化 3】



10

前記式中、 R^1 及び R^2 は炭化水素基、含ハロゲン（フッ素、塩素等）炭化水素基又は炭化水素オキシ基を示し、 R^3 は水素、ハロゲン、炭化水素基、含ハロゲン炭化水素基又は炭化水素オキシ基を示す。 n は0～500、好ましくは10～300の数を示す。

【0020】

前記炭化水素基、含ハロゲン炭化水素基及び炭化水素オキシ基の炭素数は1～12、好ましくは1～8を示す。炭化水素基には、鎖状又は環状のアルキル基、アリアル基及びアリアルアルキル基等が包含される。含ハロゲン炭化水素基には、鎖状又は環状の含ハロゲンアルキル基、含ハロゲンアリアル基、含ハロゲンアリアルアルキル基等が包含される。炭化水素オキシ基には、鎖状又は環状のアルキルオキシ基、アリアルオキシ基、アリアルアルキルオキシ基等が包含される。

20

炭化水素基の具体例を示すと、メチル、エチル、プロピル、シクロヘキシル、ドデシル、フェニル、ベンジル等が挙げられる。

【0021】

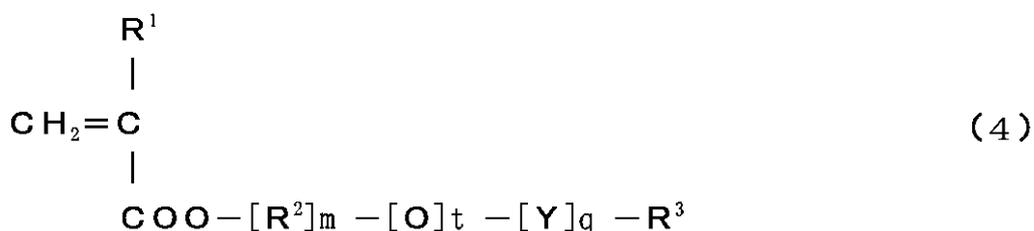
シリコーン系グラフト共重合体は、シリコーン鎖を有するマクロビニルモノマーと非シリコーン系ビニルモノマーとをラジカル共重合させることによって得ることができる。この場合の非シリコーン系ビニルモノマーとしては、前記した各種のアクリル系ビニルモノマーを用いることができ、その種類は特に制約されない。

【0022】

シリコーン鎖を有するマクロビニルモノマーは、一般的には、下記一般式(4)や(5)で表すものが用いられる。

30

【化 4】



前記式中、 R^1 は水素又はメチル基を示し、 R^2 及び Y は連結基を示し、 R^3 はシリコーン鎖を示す。 m 、 t 及び q は0又は1の数を示す。 m 、 t 及び q が0の数のときは、その R^2 酸素原子 O 及び Y が存在しないことを意味する。

40

連結基 R^2 及び Y としては、2価脂肪族基、例えば、アルキレン基やポリアルキレンオキシ基等が挙げられる。その炭素数1～12、好ましくは2～6である。

シリコーン鎖 R^3 は、シロキサン鎖又はポリシロキサン鎖を主体とするもので、例えば前記一般式(3)等で表される如き従来公知のシロキサン鎖やポリシロキサン鎖である。また、メチル基やフェニル基等の炭化水素基が結合したケイ素原子、例えば、 SiR_3 (R :メチル又はフェニル)等である。

【0023】

【化 5】

50



前記式中、 R^1 は水素又はメチル基を示す。 Ar は2価芳香族基(フェニレン、キシリレン、フェニレンメチレン等)を示す。 R^3 はシリコーン鎖を示す。

本発明においては、前記シリコーン系グラフト共重合体には、活性水素を有する官能基を含有させることが好ましい。このような官能基には、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基等の活性水素含有基が包含される。好ましい官能基は水酸基である。その共重合体中への導入は、その共重合ビニルモノマー成分として、そのような活性水素含有官能基を有するものを用いることによって容易に行うことができる。共重合体中の官能基(活性水素含有基)の含有量は、共重合体を構成するモノマー成分の合計量に対する官能基含有モノマー成分の重量%で表して、0.1~50重量%、好ましくは1~30重量%である。

【0024】

シリコーン鎖を有するマクロビニルモノマーの数平均分子量は、1,000~20,000程度である。この共重合体を含有させることにより、被着体に貼付し、紫外線照射後の剥離が容易であり、また、剥離したときに、被着体上にのり残りしない粘着組成物を得ることができる。

【0025】

本発明の組成物における各配合成分の割合を示すと、(a)成分((メタ)アクリル系粘着性ポリマー)100重量部当り、(b)成分(光重合性の(メタ)アクリル系オリゴマー又は(メタ)アクリル系モノマー)の割合は、5~200重量部、好ましくは10~100重量部の割合である。(c)成分(光重合開始剤)の割合は、前記(b)成分に対して、0.1~30重量%、好ましくは0.5~20重量%である。(d)成分(架橋剤)の割合は、(a)成分に含まれる活性水素及び後記する(e)成分に活性水素が含まれるときにはその活性水素を加えた全活性水素1当量当り、0.05~1.2当量、好ましくは0.1~1.0当量の割合である。(e)成分(シリコーン系グラフト共重合体)の割合は、(a)成分100重量部当り、0.1~100重量部、好ましくは0.5~60重量部の割合である。

【0026】

本発明の粘着組成物には、前記(a)~(e)成分の他に、例えば、潤滑剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、防腐剤レベリング剤(例えば、アクリル系レベリング剤、シリコーン系レベリング剤、フッ素系レベリング剤)、反応調整剤など公知の添加剤を含有させることができ、特にレベリング剤と反応調整剤とを含有させるのが好ましい。

【0027】

本発明の組成物は、基材に塗布し、粘着シートとすることができる。この場合、粘着シートの基材は特に限定されず、粘着シートの用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、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、ポリエチレン、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、セロハン、セルロイド、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、芳香族ポリアミド等の合成樹脂フィルムや、ガラス板等が挙げられ、これらは透明なものでも、不透明なものでも、顔料や染料などを含有した有色のものでも、表面がマット状の透明または不透明なものでもよく、その表面には、コロナ放電処理、易接着処理などの表面処理が施されていてもよい。

また、他には、一般の紙、合成紙、布、木材、金属板、陶磁器等が挙げられる。

【0028】

本発明の粘着シートは、被着体に貼付け、紫外線照射後に剥す用途に好適であり、特に、フレキシブル印刷回路基板作製工程において、前記回路基板の回路形成面とは反対側に貼付けて使用するのに好適である。

本発明の粘着シートをフレキシブル印刷回路基板作製工程中前記基板に貼り付けて使用する場合には、加熱された液体中（例えば、60 から 100 の液体）に漬かる場合もあり、この用途での基材は耐熱性、耐溶剤性、紫外線透過性のある合成樹脂フィルムが好ましい。貼付け後、紫外線を粘着シートの基材面側から照射する場合には、紫外線（300 nm ~ 380 nm）を透過する基材を用いる必要があり、通常は厚さ25 ~ 200 μmのポリエチレンテレフタレートフィルムが用いられる。

また貼付け後、紫外線を被着体面側から照射する場合には、基材には、紫外線と透過するものも、透過しないものも使用できる。

【0029】

本発明の粘着シートは、前記基材上に前記粘着組成物からなる層を積層した構造を有し、前記粘着組成物を溶媒に溶解又は分散させたものを、前記基材上に、例えばロールコート方法等の通常の塗布手段で塗布し、加熱乾燥することにより得られる。

このとき用いられる溶媒は、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶媒、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチルやセロソルブ等のエステル類系溶媒等が挙げられる。

また、加熱乾燥後の粘着層の厚さは、3 ~ 100 μmが好ましく、これより薄いと十分な初期粘着力が得られず、これより厚いと紫外線照射後の粘着力低下がしにくくなる。初期粘着力及び紫外線照射後の粘着力低下の点から、より好ましい加熱乾燥後の粘着層の厚さは、5 ~ 80 μmである。

【0030】

本発明の粘着シートは、粘着層上に保護層を設けて、粘着層を保護することが好ましい。この保護層は粘着シート使用時に剥すものであり、例えば、合成樹脂フィルム、紙、プラスチック、ゴム等のシート、或いは表面処理された合成樹脂フィルム、紙、プラスチック、ゴム等のシートが挙げられる。

【0031】

【発明の効果】

本発明によれば、紫外線照射により粘着力が低下するが、凝集破壊しない粘着組成物を提供することができる。この組成物より形成される粘着層は、シリコン系グラフト共重合体を含むことから、その粘着層表面と水との接触角が大きくなる。本発明の場合、その粘着層は、紫外線照射後において、その平滑面での23、65 RH%における23の水との接触角が100度以上であるのが好ましく、このような粘着層は、のり残りの発生を効果的に防止することができる。

また、貼付け後、紫外線照射により粘着力が低下し剥離が容易な、のり残りのない粘着シートを提供することができる。

さらに、貼付け後、加熱された液体中でも剥がれず、その液体が染み込まない、フレキシブル印刷回路基板作製工程での使用に好適な粘着シートを提供することができる。

【0032】

【実施例】

次に、本発明の実施例によりさらに詳細に説明する。

なお、以下において示した評価方法の具体的内容は以下の通りである。

【0033】

(初期粘着力)

作製後加熱処理や紫外線照射処理を受けていない粘着シートを、23、65% RH条件下で、幅25 mm、長さ250 mmに切断した試験片に、厚さ25 μmのポリイミドフィルム（東レ・デュポン（株）製。商品名「カプトン100H」）を2 kg ゴムローラーを用いて300 mm/minの速さで一往復させて圧着し、23、65% RH条件下で3

10

20

30

40

50

0 分間放置した試験片について、23、65%RHのもと、引張試験機を用いて、引張速さ300mm/minで圧着した試験片を180度方向に引き剥がしたときの力(N)を測定し、これを初期粘着力とした。

○：2N以上

×：2N未満

【0034】

(紫外線照射後の粘着力)

初期粘着力測定方法において、圧着後、23、65%RH条件下で30分間放置した試験片に、紫外線照射装置(HITECH(株)製、UV-5600-3H)を使い、粘着シートの基材面側から600mJ/cm²の紫外線量を照射して粘着層を硬化させた後、23、65%RH条件下で30分間試験片を放置した以外は、初期粘着力と同様に引き剥がしたときの力(N)を測定し、これを紫外線照射後の粘着力とした。

10

【0035】

(加熱後に紫外線照射した後の粘着力)

初期粘着力測定方法において、圧着した試験片を100℃で1時間加熱した後、試験片に、紫外線照射装置(HITECH(株)製、UV-5600-3H)を使い、粘着シートの基材面から600mJ/cm²の紫外線量を照射して粘着層を硬化させた後、23、65%RH条件下で30分間試験片を放置した以外は、初期粘着力と同様に引き剥がしたときの力(N)を測定し、これを加熱し、紫外線照射した後の粘着力とした。

【0036】

(のり残り)

厚さ25μmのポリイミドフィルム(東レ・デュボン(株)製。商品名「カプトン100H」)上の一部に厚さ230μmの補強用ポリエステルフィルムを貼り付けたものを被着体とする。

作成後、加熱処理や紫外線照射処理を受けていない粘着シートを、23、65%RH条件下で被着体に貼付け後、2Kgのゴムローラーを用いて十分に圧着し、100℃で60分間熱したものに、紫外線照射装置(HITECH(株)製、UV-5600-3H)を使い、粘着シートの基材側から600mJ/cm²の紫外線量を照射して粘着層を硬化させ、23、65%RH条件下で30分以上放置した後に粘着シートを引き剥がし、ポリイミドフィルム上へののり残りの有無を50倍の光学顕微鏡を用いて評価した。

20

30

【0037】

(接触角)

作成後、加熱処理や紫外線照射処理を受けていない粘着シートの基材面から、紫外線照射装置(HITECH(株)製、UV-5600-3H)を使い、600mJ/cm²の紫外線量を照射して粘着層を硬化させた後、23、65%RH条件下で、接触角測定器(株)エルマ製、G-1/2MG型)を使い、液滴法によって、その粘着層表面と23の水との接触角を測定した。

【0038】

実施例1

SKダインSW-2B(綜研化学(株)製の商品名、活性水素含有基カルボキシル基を有するアクリル系粘着性ポリマー液、固形分濃度35%)100質量%、ビスコート#540(大阪有機化学工業(株)製の商品名、ビスフェノールA型エポキシアクリレートオリゴマー)7.4質量%、NKエステルAD-TMP(新中村化学工業(株)製の商品名、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート)12質量%、イルガキュア651(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製の商品名、ベンジルジメチルケタール)1.8質量%、サイマックUS-270(東亜合成(株)製の商品名、水酸基を有するグラフトシリコーン共重合体液、固形分濃度30%)2質量%、コロネートL(日本ポリウレタン工業(株)製の商品名、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート3付加物液、固形分濃度75%、NCO含有率13%)4.8質量%、メチルエチルケトン45質量%を均一に混合、溶解し、粘着組成物液を調整した。

40

50

この液を、片面が易接着処理された厚さ75 μmの透明ポリエチレンテレフタレートフィルム
の易接着処理面にペーカー式アプリケーターで塗布した後、これを130 で3分間
乾燥し厚さ12 μmの粘着層を形成し、粘着シートを作製した。

【0039】

実施例2

実施例1において、サイマックUS-270を1%とした以外は、実施例1と同様にして
粘着シートを作製した。

【0040】

実施例3

実施例1において、サイマックUS-270を20%とした以外は、実施例1と同様にし
て粘着シートを作製した。

10

【0041】

実施例4

実施例1において、サイマックUS-270を60%とした以外は、実施例1と同様にし
て粘着シートを作製した。

【0042】

比較例1

実施例1において、サイマックUS-270を配合しない以外は、実施例1と同様にし
て粘着シートを作製した。

【0043】

20

比較例2

AS-409 (アクリル酸エステル共重合体、一方社油脂工業(株)製の商品名、固形分
濃度42%)100質量%、製品名D-170N {ヘキサメチレンジイソシアネートのト
リマー体、(3OCN(CH₂)₆NC O、武田薬品工業(株)製の商品名、NC O20 .
7%}1.35質量%、サイマックUS-270 (水酸基を有するグラフトシリコーンア
クリル共重合体、東亜合成(株)製の商品名、固形分濃度30%)4.2質量%、トルエ
ン34質量%、メチルイソブチルケトン34質量%を均一に混合、溶解し、粘着組成物液
を調製した。

この液を、片面が易接着処理された厚さ75 μmの透明ポリエチレンテレフタレートフィ
ルムの易接着処理面にペーカー式アプリケーターで塗布した後、これを130 で3分間
乾燥し厚さ12 μmの粘着層を形成し、粘着シートを作製した。

30

【0044】

比較例3

SKダインスW-22 (総研化学(株)の商品名、アクリル系粘着剤、固形分濃度43%
)100質量%、EX-0205 (共栄化学(株)製の商品名、エポキシアクリレート系
オリゴマー、固形分濃度70%)9.3質量%、ビスコート#540 (大阪有機化学工業
(株)製の商品名)6.5質量%、コロネットL-45 (総研化学(株)の商品名、トリ
メチロールプロパンのトリレンジイソシアネート3付加物液、固形分濃度45%、NC O
含有率8%)2.5質量%、イルガキュア651 (日本チバガイギー社製)0.8質量%
、トルエン11.4質量%を均一に混合、溶解し、粘着組成物液を調整した。

40

この液を、片面が易接着処理された厚さ75 μmの透明ポリエチレンテレフタレートフィ
ルムの易接着処理面にペーカー式アプリケーターで塗布した後、これを130 で3分間
乾燥し厚さ12 μmの粘着層を形成し、粘着シートを作製した。

【0045】

前記の粘着シートの評価結果を、表1に示す。

【0046】

【表1】

| 評価項目 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| 初期粘着力(N/25mm) | ○(7.4) | ○(8.0) | ○(4.9) | ○(2.9) | ○(8.8) | ×(0.05) | ○(9.9) |
| 紫外線照射後の粘着力(N/25mm) | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.06 | 0.06 | 0.07 |
| 加熱後に紫外線照射した後の粘着力(N/25mm) | 0.15 | 0.15 | 0.13 | 0.13 | 0.18 | 0.10 | 0.17 |
| のり残り | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × |
| 接触角(°) | 105 | 101 | 108 | 111 | 84 | 107 | 98 |

() 内は測定数値。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/004 (2006.01) G 0 3 F 7/004 5 2 2

審査官 松原 宜史

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 0 1 / 0 0 4 2 2 8 (W O , A 1)
特開 2 0 0 1 - 1 0 6 9 9 8 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C09J 1/00-201/10