

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-3616
(P2024-3616A)

(43)公開日 令和6年1月15日(2024.1.15)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 7/30 (2018.01)	C 0 9 J 7/30	2 H 1 8 9
C 0 9 J 133/14 (2006.01)	C 0 9 J 133/14	4 J 0 0 4
C 0 9 J 4/02 (2006.01)	C 0 9 J 4/02	4 J 0 4 0
C 0 9 J 7/38 (2018.01)	C 0 9 J 7/38	
G 0 2 F 1/1333(2006.01)	G 0 2 F 1/1333	
審査請求 未請求 請求項の数 14		O L (全29頁)

(21)出願番号	特願2022-102869(P2022-102869)	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	令和4年6月27日(2022.6.27)	(74)代理人	110000154 弁理士法人はるか国際特許事務所
		(72)発明者	片岡 賢一 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		Fターム(参考)	2H189 BA11 HA03 HA09 HA12 LA02 LA07 4J004 AA10 AB07 CA06 CB03 CC02 DA04 DB02 FA04 4J040 FA082 GA05 GA20 HC18 JA02 JA09 JB08 JB09 MA02 MA05 MA10 MB0 最終頁に続く

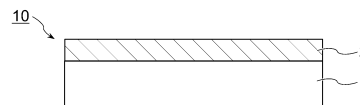
(54)【発明の名称】 補強フィルム、デバイスの製造方法および補強方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】被着体との貼り合わせ後の接着力の経時上昇が抑制され、粘着剤を光硬化することにより被着体と強固に接着可能である補強フィルムを提供する。

【解決手段】補強フィルム(10)は、フィルム基材(1)の一主面上に固着積層された粘着剤層(2)を備える。粘着剤層は、架橋構造を有するアクリル系ベースポリマー、光硬化剤および光重合開始剤を含む光硬化性組成物からなり、光硬化剤として、ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレート、およびウレタン(メタ)アクリレートを含む。アクリル系ベースポリマー100重量部に対するウレタン(メタ)アクリレートの含有量は、0.5~23重量部が好ましい。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィルム基材と、前記フィルム基材の一主面上に固着積層された粘着剤層とを備え、
前記粘着剤層は、アクリル系ベースポリマー、2以上の光重合性官能基を有する光硬化剤、および光重合開始剤を含む光硬化性組成物からなり、

前記アクリル系ベースポリマーは、モノマー成分として、ヒドロキシ基含有モノマーおよびカルボキシ基含有モノマーからなる群から選択される1以上を含み、前記アクリル系ベースポリマーには架橋構造が導入されており、

前記光硬化剤は、ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレート、およびウレタン(メタ)アクリレートを含み、

前記アクリル系ベースポリマー100重量部に対する前記ウレタン(メタ)アクリレートの含有量が0.5~23重量部である、

補強フィルム。

10

【請求項 2】

前記光硬化性組成物は、前記ベースポリマー100重量部に対して、ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートを、5~40重量部含む、請求項1に記載の補強フィルム。

【請求項 3】

前記ウレタン(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリロイル基の官能基当量が80~150g/eqである、請求項1または2に記載の補強フィルム。

20

【請求項 4】

前記ウレタン(メタ)アクリレートは、1分子中に4個以上の(メタ)アクリロイル基を有する、請求項1または2に記載の補強フィルム。

【請求項 5】

前記ウレタン(メタ)アクリレートは、ジイソシアネートのイソシアネート基と、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル化合物のヒドロキシ基とが、ウレタン結合を形成した化合物である、請求項1または2に記載の補強フィルム。

【請求項 6】

前記ジイソシアネートが、トリレンジイソシアネートまたはヘキサメチレンジイソシアネートである、請求項5に記載の補強フィルム。

30

【請求項 7】

前記ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル化合物が、ペンタエリスリトール骨格を有する、請求項5に記載の補強フィルム。

【請求項 8】

前記アクリル系ベースポリマーが、モノマー成分としてカルボキシ基含有モノマーを含む、請求項1または2に記載の補強フィルム。

【請求項 9】

前記アクリル系ベースポリマーは、前記カルボキシ基含有モノマーに由来するカルボキシ基に、エポキシ系架橋剤が結合することにより、架橋構造が形成されている、請求項8に記載の補強フィルム。

40

【請求項 10】

前記粘着剤層をポリイミドフィルムに貼り合わせた後30分後の接着力 F_1 と、前記粘着剤層をポリイミドフィルムに貼り合わせた後24時間後の接着力 F_2 との比 F_2/F_1 が、1.3以下である、請求項1または2に記載の補強フィルム。

【請求項 11】

前記粘着剤層をポリイミドフィルムに貼り合わせた後24時間後に光硬化を行った場合の接着力 F_4 と、前記接着力 F_2 との比 F_4/F_2 が、1.0以上である、請求項10に記載の補強フィルム。

【請求項 12】

表面に補強フィルムが貼り合わせられたデバイスの製造方法であって、

50

請求項 1 または 2 に記載の補強フィルムの前記粘着剤層を被着体の表面に仮着した後、前記粘着剤層に活性光線を照射して、前記粘着剤層を光硬化することにより、前記補強フィルムと前記被着体との接着力を上昇させる、デバイスの製造方法。

【請求項 1 3】

前記補強フィルムを前記被着体に仮着した後、前記粘着剤層を光硬化する前に、前記被着体に仮着された前記補強フィルムを切断し、前記被着体上の一部の領域から、前記補強フィルムをはく離除去する、請求項 1 2 に記載のデバイスの製造方法。

【請求項 1 4】

被着体の表面に補強フィルムを貼り合わせる補強方法であって、被着体の表面に、請求項 1 または 2 に記載の補強フィルムの前記粘着剤層を仮着し、前記粘着剤層に活性光線を照射して、前記粘着剤層を光硬化することにより、前記補強フィルムと前記被着体との接着力を上昇させる、補強方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィルム基材と光硬化性の粘着剤層とが固着積層された補強フィルムに関する。さらに、本発明は、補強フィルムが表面に貼り合わせられたデバイスの製造方法、および被着体の表面に補強フィルムを固着積層する補強方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイ等の光学デバイスや電子デバイスの表面には、表面保護や耐衝撃性付与等を目的として、粘着性フィルムが貼着される場合がある。このような粘着性フィルムは、通常、フィルム基材の主面に粘着剤層が固着積層されており、この粘着剤層を介してデバイス表面に貼り合わせられる。

20

【0003】

デバイスの組み立て、加工、輸送等の使用前の状態において、デバイスまたはデバイス構成部品の表面に粘着性フィルムを仮着することにより、被着体の傷つきや破損を抑制できる。特許文献 1 および特許文献 2 には、フィルム基材上に光硬化性の粘着剤組成物からなる粘着剤層を備える補強フィルムが開示されている。

【0004】

この補強フィルムの粘着剤は、被着体との貼り合わせ直後は低粘着性の仮着状態であるため、被着体からのはく離が容易である。そのため、被着体からのリワークが可能であるとともに、被着体の補強を必要としない箇所（非補強対象領域）から補強フィルムを位置選択的にはく離除去することも可能である。補強フィルムの粘着剤は、光硬化により被着体と強固に接着するため、被着体の表面にフィルム基材が永久接着した状態となり、デバイスの表面保護等を担う補強材として利用可能である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2020 - 41113 号公報
特開 2020 - 2238 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

光硬化性の粘着剤層を備える補強フィルムを被着体に貼り合わせた後、粘着剤層を光硬化するまでの間に、搬送、検査、切断加工等の工程が実施され、その際に、非補強対象領域から補強フィルムのはく離除去や、補強フィルムの貼り合わせ不良が生じている製品からの補強フィルムをはく離除去（リワーク）が行われる。被着体に補強フィルムを貼り合わせてから補強フィルムをはく離するまでには、数時間から数日の期間を要する。

【0007】

50

粘着剤層を光硬化する前は、補強フィルムは被着体に仮着された状態であるが、経時的に被着体に対する接着力が上昇し、被着体からの補強フィルムのはく離が困難となる場合がある。特許文献1および特許文献2には、保管環境での蛍光灯等からの光により、光重合開始剤（光ラジカル発生剤）が光開裂して、粘着剤に含まれる光硬化剤としての多官能（メタ）アクリレートの光重合反応が進行することが、経時での接着力上昇の一因として記載されている。

【0008】

しかし、補強フィルムを被着体と貼り合わせた後、遮光状態で保管しても、貼り合わせから24時間程度経過後に接着力が上昇する場合があります。光硬化以外に、接着力が経時上昇する要因があると考えられる。

10

【0009】

特許文献1には、粘着剤を光硬化する前の接着力（初期接着力）を小さくする方法の1つとして、光硬化剤の量を多くすることが記載されている。しかし、光硬化剤の含有量が過度に大きいと、初期接着力を小さくできるものの、光硬化後に接着力が十分に上昇しない場合がある。また、光硬化剤の含有量が過度に大きい場合は、光硬化剤が粘着剤層からブリードアウトしやすく、被着体表面を汚染する原因となる。

【0010】

上記に鑑み、本発明は、被着体に貼り合わせた状態での接着力の経時上昇が抑制され、かつ光硬化前後に被着体に対して適切な接着力を有する粘着剤層を備える補強フィルムの提供を目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題に鑑みて本発明者らが検討の結果、所定の組成を有する光硬化性粘着剤を用いることにより、被着体に貼り合わせた状態での接着力の経時上昇が抑制されることを見出し、本発明に至った。

【0012】

本発明の補強フィルムは、フィルム基材の一主面上に固着積層された粘着剤層を備える。粘着剤層は、アクリル系ベースポリマー、光硬化剤および光重合開始剤を含む光硬化性組成物からなる。アクリル系ベースポリマーは、モノマーユニットとして、ヒドロキシ基含有モノマーおよびカルボキシ基含有モノマーからなる群から選択される1以上を含有し、ベースポリマーのヒドロキシ基および/またはカルボキシ基と架橋剤が結合することにより架橋構造が導入されている。

30

【0013】

一実施形態において、アクリル系ベースポリマーは、モノマー成分としてカルボキシ基含有モノマーを含む。アクリル系ベースポリマーは、カルボキシ基含有モノマーに由来するカルボキシ基に、エポキシ系架橋剤が結合することにより、架橋構造が形成されたものであってもよい。

【0014】

粘着剤層を構成する光硬化性組成物は、光硬化剤として、ウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレート、およびウレタン（メタ）アクリレートを含む。アクリル系ベースポリマー100重量部に対するウレタン（メタ）アクリレートの含有量は、0.5～23重量部が好ましい。アクリル系ベースポリマー100重量部に対する、ウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレートの含有量は、4～40重量部が好ましい。

40

【0015】

光硬化剤としてのウレタン（メタ）アクリレートは、（メタ）アクリロイル基の官能基当量が80～150g/eqであってもよい。ウレタン（メタ）アクリレートは、1分子中に4個以上の（メタ）アクリロイル基を有するものであってもよい。

【0016】

ウレタン（メタ）アクリレートの具体例として、ジイソシアネートのイソシアネート基と、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル化合物のヒドロキシ基とが、ウレタン結合を

50

形成した化合物が挙げられる。ジイソシアネートとしては、トリ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等が挙げられる。ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル化合物の例として、ペンタエリスリトール骨格を有するものが挙げられる。

【0017】

補強フィルムは、粘着剤層をポリイミドフィルムに貼り合わせた後30分後の接着力 F_1 と、粘着剤層をポリイミドフィルムに貼り合わせた後24時間後の接着力 F_2 との比 F_2/F_1 が、1.3以下であることが好ましい。粘着剤層をポリイミドフィルムに貼り合わせた後24時間後に光硬化を行った場合の接着力 F_4 と、粘着剤層を光硬化する前の接着力 F_2 との比 F_4/F_2 は、1.0以上であることが好ましい。

【0018】

被着体としてのデバイスの表面に上記の補強フィルムを貼り合わせて仮着した後、粘着剤層を光硬化することにより、補強フィルム付きデバイスが得られる。補強フィルムを被着体に仮着した後、粘着剤層を光硬化する前に、被着体に仮着された補強フィルムを切断し、被着体上の一部の領域(非補強対象領域)から、補強フィルムをはく離除去してもよい。

【発明の効果】

【0019】

本発明の補強フィルムは、粘着剤層が光硬化性組成物からなり、被着体との貼り合わせ後に粘着剤層を光硬化することにより、被着体との接着力が上昇する。光硬化前は被着体との接着力が小さく、かつ補強フィルムを被着体と貼り合わせた状態での経時での接着力の上昇が抑制されている。そのため、貼り合わせ後に、搬送、検査、切断加工等の工程を実施した後であっても、被着体からの補強フィルムのはく離が容易である。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】補強フィルムの積層構成を示す断面図である。

【図2】補強フィルムの積層構成を示す断面図である。

【図3】補強フィルムが貼設されたデバイスを示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

図1は、補強フィルムの一実施形態を表す断面図である。補強フィルム10は、フィルム基材1の一主面上に粘着剤層2を備える。粘着剤層2は、フィルム基材1の一主面上に固着積層されている。粘着剤層2は光硬化性組成物からなる光硬化性粘着剤であり、紫外線等の活性光線の照射により硬化して、被着体との接着力が上昇する。

【0022】

図2は、粘着剤層2の主面上にはく離ライナー5が仮着された補強フィルムの断面図である。図3は、デバイス20の表面に補強フィルム10が貼設された状態を示す断面図である。

【0023】

粘着剤層2の表面からはく離ライナー5をはく離除去し、粘着剤層2の露出面をデバイス20の表面に貼り合わせるにより、デバイス20の表面に補強フィルム10が貼設される。この状態では、粘着剤層2は光硬化前であり、デバイス20上に補強フィルム10(粘着剤層2)が仮着された状態である。粘着剤層2を光硬化することにより、デバイス20と粘着剤層2との界面での接着力が上昇し、デバイス20と補強フィルム10とが固着される。

【0024】

「固着」とは積層された2つの層が強固に接着しており、両者の界面ではく離が不可能または困難な状態である。「仮着」とは、積層された2つの層間の接着力が小さく、両者の界面で容易にはく離できる状態である。

【0025】

図2に示す補強フィルムでは、フィルム基材1と粘着剤層2とが固着しており、はく離

10

20

30

40

50

ライナー 5 は粘着剤層 2 に仮着されている。フィルム基材 1 とはく離ライナー 5 をはく離すると、粘着剤層 2 とはく離ライナー 5 との界面ではく離が生じ、フィルム基材 1 上に粘着剤層 2 が固着した状態が維持される。はく離後のはく離ライナー 5 上には粘着剤は残存しない。

【0026】

図 3 に示す補強フィルム 10 が貼設されたデバイスは、粘着剤層 2 の光硬化前においては、デバイス 20 と粘着剤層 2 とが仮着状態である。デバイス 20 からフィルム基材 1 をはく離する際には、粘着剤層 2 とデバイス 20 との界面ではく離が生じ、フィルム基材 1 上に粘着剤層 2 が固着した状態が維持される。デバイス 20 上には粘着剤が残存しないため、リワークが容易である。粘着剤層 2 を光硬化後は、粘着剤層 2 とデバイス 20 との接着力が上昇するため、デバイス 20 からフィルム 1 をはく離することは困難であり、両者をはく離すると粘着剤層 2 の凝集破壊が生じる場合がある。

10

【0027】

[補強フィルムの構成]

<フィルム基材>

フィルム基材 1 としては、プラスチックフィルムが用いられる。フィルム基材 1 と粘着剤層 2 とを固着するために、フィルム基材 1 の粘着剤層 2 付設面は離型処理が施されていないことが好ましい。

【0028】

フィルム基材 1 の厚みは、例えば 4 ~ 500 μm 程度である。剛性付与や衝撃緩和等によりデバイスを補強する観点から、フィルム基材 1 の厚みは 12 μm 以上が好ましく、30 μm 以上がより好ましく、45 μm 以上がさらに好ましい。補強フィルムに可撓性を持たせハンドリング性を高める観点から、フィルム基材 1 の厚みは 300 μm 以下が好ましく、200 μm 以下がより好ましい。機械強度と可撓性とを両立する観点から、フィルム基材 1 の圧縮強さは、100 ~ 3000 kg/cm^2 が好ましく、200 ~ 2900 kg/cm^2 がより好ましく、300 ~ 2800 kg/cm^2 がさらに好ましく、400 ~ 2700 kg/cm^2 が特に好ましい。

20

【0029】

フィルム基材 1 を構成するプラスチック材料としては、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂等が挙げられる。ディスプレイ等の光学デバイス用の補強フィルムにおいては、フィルム基材 1 は透明フィルムであることが好ましい。また、フィルム基材 1 側から活性光線を照射して粘着剤層 2 の光硬化を行う場合、フィルム基材 1 は、粘着剤層の硬化に用いられる活性光線に対する透明性を有することが好ましい。機械強度と透明性とを兼ね備えることから、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系樹脂が好適に用いられる。被着体側から活性光線を照射して粘着剤層を硬化する場合は、被着体が活性光線に対する透明性を有していればよく、フィルム基材 1 は活性光線に対して透明でなくてもよい。

30

【0030】

フィルム基材 1 の表面には、易接着層、易滑層、離型層、帯電防止層、ハードコート層、反射防止層等の機能性コーティングが設けられていてもよい。なお、前述のように、フィルム基材 1 と粘着剤層 2 とを固着するために、フィルム基材 1 の粘着剤層 2 付設面には離型層が設けられていないことが好ましい。

40

【0031】

<粘着剤層>

フィルム基材 1 上に固着積層される粘着剤層 2 は、ベースポリマー、光硬化剤および光重合開始剤を含む光硬化性組成物からなる。粘着剤層 2 は、光硬化前はデバイスやデバイス部品等の被着体との接着力が小さいため、はく離が容易である。粘着剤層 2 は、光硬化により被着体との接着力が向上するため、デバイスの使用時においても補強フィルムがデバイス表面からはく離し難く、接着信頼性に優れる。

50

【0032】

光硬化性の粘着剤は一般的な保管環境では硬化はほとんど進行せず、紫外線等の活性光線の照射により硬化する。そのため、本発明の補強フィルムは、粘着剤層2の硬化のタイミングを任意に設定可能であり、工程のリードタイム等に柔軟に対応できるとの利点を有する。

【0033】

補強フィルムが、ディスプレイ等の光学デバイスに用いられる場合、粘着剤層2の全光線透過率は80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。粘着剤層2のヘイズは、2%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、0.7%以下がさらに好ましく、0.5%以下が特に好ましい。

10

【0034】

(ベースポリマー)

ベースポリマーは粘着剤組成物の主構成成分であり、粘着剤層の接着力等を決定する主要素である。光学的透明性および接着性に優れ、かつ接着力や貯蔵弾性率の制御が容易であることから、粘着剤組成物は、ベースポリマーとしてアクリル系ポリマーを含有するものが好ましく、粘着剤組成物の50重量%以上がアクリル系ポリマーであることが好ましい。

【0035】

アクリル系ポリマーとしては、主たるモノマー成分として(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含むものが好適に用いられる。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよび/またはメタクリルを意味する。

20

【0036】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が1~20である(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好適に用いられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、アルキル基が分枝を有していてもよく、環状アルキル基(脂環式アルキル基)を有していてもよい。

【0037】

鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸イソトリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸イソテトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸イソオクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル等が挙げられる。

30

40

【0038】

脂環式アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘプチル、(メタ)アクリル酸シクロオクチル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ)アクリル酸イソボルニル等の二環式の脂肪族炭化水素環を有する(メタ)アクリル酸エステル；ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロペンタニル(メタ)アクリレート、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート等の三環以上の脂肪族炭化水素環を有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。脂環式アルキル基を有

50

する(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート等の環上に置換基を有するものであってもよい。また、脂環式アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等の、脂環構造と不飽和結合を有する環構造との縮合環を含む(メタ)アクリル酸エステルであってもよい。

【0039】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、ベースポリマーを構成するモノマー成分全量に対して40重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましく、55重量%以上がさらに好ましい。

【0040】

アクリル系ベースポリマーは、共重合成分として、架橋可能な官能基を有するモノマー成分を含有することが好ましい。ベースポリマーに架橋構造が導入されることにより、凝集力が向上し、粘着剤層2の接着力が向上するとともに、リワークの際の被着体への糊残りが低減する傾向がある。

【0041】

架橋可能な官能基を有するモノマーとしてはヒドロキシ基含有モノマーや、カルボキシ基含有モノマーが挙げられる。ベースポリマーのヒドロキシ基やカルボキシ基は、後述の架橋剤との反応点となる。例えば、イソシアネート系架橋剤を用いる場合は、ベースポリマーの共重合成分として、ヒドロキシ基含有モノマーを含有することが好ましい。エポキシ系架橋剤を用いる場合は、ベースポリマーの共重合成分として、カルボキシ基含有モノマーを含有することが好ましい。

【0042】

ヒドロキシ基含有モノマーとしては、(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4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、(メタ)アクリル酸4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキシルメチル等が挙げられる。

【0043】

カルボキシ基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸カルボキシペンチル、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等が挙げられる。中でも、粘着剤の凝集性増大により、接着力および接着保持力が向上しやすいことから、アクリル酸およびメタクリル酸が好ましく、アクリル酸が特に好ましい。

【0044】

アクリル系ベースポリマーがカルボキシ基含有モノマーを含む場合、ベースポリマーに導入されたカルボキシ基は、エポキシ系架橋剤等の架橋剤との架橋点になり得る。また、アクリル系ベースポリマーがカルボキシ基を含む場合、光硬化剤としてウレタン(メタ)アクリレートを含む粘着剤の経時での接着力上昇が抑制される傾向がある。

【0045】

アクリル系ベースポリマーは、構成モノマー成分全量に対するヒドロキシ基含有モノマーとカルボキシ基含有モノマーの合計量が、1~30重量%であることが好ましく、2~25重量%であることがより好ましく、3~20重量%であることがさらに好ましい。中でも、カルボキシ基含有モノマーの含有量が上記範囲であることが好ましく、特に、アクリル酸またはメタクリル酸の含有量が上記範囲であることが好ましい。

【0046】

アクリル系ベースポリマーは、構成モノマー成分として、N-ビニルピロリドン、メチルビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリン、N-アクリロイルモルホリン、N-ビニルカルボン酸アミド類、N

10

20

30

40

50

- ビニルカプロラクタム等の窒素含有モノマーを含有していてもよい。

【0047】

アクリル系ベースポリマーは、上記以外のモノマー成分を含んでいてもよい。アクリル系ベースポリマーは、モノマー成分として、例えば、ビニルエステルモノマー、芳香族ビニルモノマー、エポキシ基含有モノマー、ビニルエーテルモノマー、スルホ基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー等を含んでいてもよい。

【0048】

アクリル系ベースポリマーは、窒素原子を実質的に含まないものであってもよい。ベースポリマーの構成元素中の窒素の割合は、0.1モル%以下、0.05モル%以下、0.01モル%以下、0.005モル%以下、0.001モル%以下、または0であっててもよい。窒素原子を実質的に含まないベースポリマーを用いることにより、被着体にプラズマ処理等の表面活性化処理を行った場合の、光硬化前の粘着剤層の接着力（初期接着力）の上昇が抑制される傾向がある。

【0049】

ベースポリマーの構成モノマー成分として、シアノ基含有モノマー、ラクタム構造含有モノマー、アミド基含有モノマー、ホルリン環含有モノマー等の窒素原子含有モノマーを含まないことにより、窒素原子を実質的に含まないベースポリマーが得られる。なお、ベースポリマーに架橋構造が導入されている場合は、架橋構造導入前のポリマーが窒素原子を実質的に含まないものであればよく、架橋剤は窒素原子を含んでいてもよい。ベースポリマーが窒素原子を実質的に含まない場合は、粘着剤の凝集性を高める観点から、ベースポリマーはモノマー成分としてカルボキシ基含有モノマーを含むことが好ましい。

【0050】

粘着剤に優れた接着性を持たせる観点から、アクリル系ベースポリマーのガラス転移温度は、-10以下が好ましく、-15以下がより好ましく、-20以下がさらに好ましい。アクリル系ベースポリマーのガラス転移温度は、-25以下または-30以下であっててもよい。アクリル系ベースポリマーのガラス転移温度は、一般に-100以上であり、-80以上または-70以上であっててもよい。

【0051】

ガラス転移温度は、粘弾性測定における損失正接 $\tan \delta$ が極大となる温度（ピークトップ温度）である。粘弾性測定によるガラス転移温度に代えて、理論 T_g を適用してもよい。理論 T_g は、アクリル系ベースポリマーの構成モノマー成分のホモポリマーのガラス転移温度 T_{g_i} と、各モノマー成分の重量分率 W_i から、下記の Fox の式により算出される。

$$1/T_g = \sum (W_i / T_{g_i})$$

【0052】

T_g はポリマーのガラス転移温度（単位：K）、 W_i はセグメントを構成するモノマー成分 i の重量分率（重量基準の共重合割合）、 T_{g_i} はモノマー成分 i のホモポリマーのガラス転移温度（単位：K）である。ホモポリマーのガラス転移温度としては、Polymer Handbook 第3版（John Wiley & Sons, Inc., 1989年）に記載の数値を採用できる。上記文献に記載されていないモノマーのホモポリマーの T_g は、動的粘弾性測定による $\tan \delta$ のピークトップ温度を採用すればよい。

【0053】

ベースポリマーが構成モノマー成分として、高 T_g モノマーを含むことにより、粘着剤の凝集力が向上し、光硬化前はリワーク性に優れ、光硬化後は高い接着隣来性を示す傾向がある。高 T_g モノマーとは、ホモポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が高いモノマーを意味する。ホモポリマーの T_g が40以上のモノマーとしては、シクロヘキシルメタクリレート（ T_g ：83）、テトラヒドロフルフリルメタクリレート（ T_g ：60）、ジシクロペンタニルメタクリレート（ T_g ：175）、ジシクロペンタニルアクリレート（ T_g ：120）、イソボルニルメタクリレート（ T_g ：155）、イソボルニルアクリレート（ T_g ：97）、メチルメタクリレート（ T_g ：105）、1-アダマ

10

20

30

40

50

ンチルメタクリレート (T g : 2 5 0)、1 - アダマンチルアクリレート (T g : 1 5 3) 等の (メタ) アクリル酸エステル; メタクリル酸 (T g : 2 2 8)、アクリル酸 (T g : 1 0 6) 等の酸モノマー等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

アクリル系ベースポリマーは、ホモポリマーの T g が 4 0 以上のモノマーの含有量が、構成モノマー成分全量に対して 1 重量% 以上であることが好ましく、2 重量% 以上であることがより好ましく、3 重量% 以上であることがさらに好ましい。適度な硬さを有しリワーク性に優れる粘着剤層を形成するためには、ベースポリマーのモノマー成分として、ホモポリマーの T g が 8 0 以上のモノマー成分を含むことが好ましく、ホモポリマーの T g が 1 0 0 以上のモノマー成分を含むことがより好ましい。アクリル系ベースポリマーは、構成モノマー成分全量に対するホモポリマーの T g が 1 0 0 以上のモノマーの含有量が、0 . 1 重量% 以上であることが好ましく、0 . 5 重量% 以上であることがより好ましく、1 重量% 以上であることがさらに好ましく、2 重量% 以上であることが特に好ましい。一方、粘着剤に適度の柔軟性を持たせる観点から、ホモポリマーの T g が 4 0 以上のモノマーの含有量は、構成モノマー成分全量に対して、5 0 重量% 以下が好ましく、4 0 重量% 以下がより好ましく、3 0 重量% 以下がさらに好ましく、2 0 重量% 以下または 1 0 重量% 以下でもよい。同様の観点から、ホモポリマーの T g が 8 0 以上のモノマーの含有量は、構成モノマー成分全量に対して、3 0 重量% 以下が好ましく、2 5 重量% 以下がより好ましく、2 0 重量% 以下がさらに好ましく、1 5 重量% 以下、1 0 重量% 以下または 5 重量% 以下であってもよい。

10

20

【 0 0 5 5 】

上記モノマー成分を、溶液重合、乳化重合、塊状重合等の各種公知の方法により重合することによりベースポリマーとしてのアクリル系ポリマーが得られる。粘着剤の接着力、保持力等の特性のバランスや、コスト等の観点から、溶液重合法が好ましい。溶液重合の溶媒としては、酢酸エチル、トルエン等が用いられる。溶液濃度は通常 2 0 ~ 8 0 重量% 程度である。溶液重合に用いられる重合開始剤としては、アゾ系、過氧化物系等の各種公知のものを使用できる。分子量を調整するために、連鎖移動剤が用いられていてもよい。反応温度は通常 5 0 ~ 8 0 程度、反応時間は通常 1 ~ 8 時間程度である。

【 0 0 5 6 】

アクリル系ベースポリマーの重量平均分子量は、1 0 万 ~ 2 0 0 万が好ましく、2 0 万 ~ 1 5 0 万がより好ましく、3 0 万 ~ 1 0 0 万がさらに好ましい。なお、ベースポリマーに架橋構造が導入される場合、ベースポリマーの分子量とは、架橋構造導入前の分子量を指す。

30

【 0 0 5 7 】

(架橋剤)

粘着剤に適度の凝集力を持たせ、接着力を発現させるとともに、光硬化前の粘着剤層の被着体からのはく離性を確保する観点から、ベースポリマーには架橋構造が導入されることが好ましい。例えば、ベースポリマーを重合後の溶液に架橋剤を添加し、必要に応じて加熱を行うことにより、架橋構造が導入される。架橋剤は、1 分子中に 2 個以上の架橋性官能基を有する。架橋剤は 1 分子中に 3 個以上の架橋性官能基を有するものであってもよい。

40

【 0 0 5 8 】

架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、金属キレート系架橋剤等が挙げられる。これらの架橋剤は、ベースポリマー中に導入されたヒドロキシ基やカルボキシ基等の官能基と反応して架橋構造を形成する。ベースポリマーのヒドロキシ基やカルボキシ基との反応性が高く、架橋構造の導入が容易であることから、イソシアネート系架橋剤およびエポキシ系架橋剤が好ましい。

【 0 0 5 9 】

イソシアネート系架橋剤としては、1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有するポ

50

リイソシアネートが用いられる。イソシアネート系架橋剤は、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するものであってもよい。イソシアネート系架橋剤としては、例えば、ブ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等の低級脂肪族ポリイソシアネート類；シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族イソシアネート類；2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-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イソシアネート類；トリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネート3量体付加物（例えば、三井化学製「タケネートD101E」）、トリメチロールプロパン/ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物（例えば、東ソー製「コロネートHL」）、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物（例えば、三井化学製「タケネートD110N」）、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体（例えば、東ソー製「コロネートHX」）等のイソシアネート付加物等が挙げられる。

10

【0060】

エポキシ系架橋剤としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物が用いられる。エポキシ系架橋剤は、1分子中に3個以上または4個以上のエポキシ基を有するものであってもよい。エポキシ系架橋剤のエポキシ基はグリシジル基であってもよい。エポキシ系架橋剤としては、例えば、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、1,6-ヘキサンジオールジ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、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビト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、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル、トリグリシジル-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノール-S-ジグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ系架橋剤として、ナガセケムテックス製の「デナコール」、三菱ガス化学製の「テトラッドX」「テトラッドC」等の市販品を用いてもよい。

20

【0061】

ベースポリマーが窒素原子を実質的に含まない場合であっても、架橋剤は窒素原子を含んでいてもよい。例えば、窒素原子を実質的に含まないベースポリマーに、イソシアネート架橋剤により架橋構造を導入してもよい。ベースポリマーが窒素原子を実質的に含まない場合は、エポキシ系架橋剤等の窒素原子を含まない架橋剤を用いることにより、プラズマ処理等の表面活性化処理による初期接着力の上昇が抑制される傾向がある。

30

【0062】

光硬化剤としてウレタン(メタ)アクリレートを含む場合は、粘着剤の凝集性を高め、経時での接着力上昇を抑制する観点から、アクリル系ベースポリマーが(メタ)アクリル酸等のカルボキシ基含有モノマーに由来するカルボキシ基を有し、架橋剤としてエポキシ系架橋剤を用いる系が好ましい。

40

【0063】

架橋剤の使用量は、ベースポリマーの組成や分子量等に応じて適宜に調整すればよい。架橋剤の使用量は、ベースポリマー100重量部に対して、0.01~10重量部程度であり、好ましくは0.1~5重量部、より好ましくは0.2~3重量部、さらに好ましくは0.3~2重量部であり、0.4~1.5重量部または0.5~1重量部であってもよい。

【0064】

架橋構造の形成を促進するために架橋触媒を用いてもよい。架橋触媒としては、有機金属錯体(キレート)、金属とアルコキシ基との化合物、および金属とアシルオキシ基との化合物等の有機金属化合物；ならびに第三級アミン等が挙げられる。特に、常温の溶液状

50

態での架橋反応の進行を抑制して粘着剤組成物のポットライフを確保する観点から、有機金属化合物が好ましい。有機金属化合物の金属としては、鉄、錫、アルミニウム、ジルコニウム、亜鉛、チタン、鉛、コバルト、等が挙げられる。架橋触媒の使用量は、一般には、アクリル系ベースポリマー100重量部に対して0.5重量部以下である。

【0065】

(光硬化剤)

粘着剤層2を構成する粘着剤組成物は、ベースポリマーに加えて、光硬化剤として、1分子中に2個以上の光重合性官能基を有する化合物を含有する。光硬化剤を含有する粘着剤組成物は光硬化性を有し、被着体との貼り合わせ後に光硬化を行うと、被着体との接着力が向上する。

【0066】

光重合性官能基としては、光ラジカル反応による重合性を有するものが好ましく、光硬化剤としては1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物が好ましく、アクリル系ベースポリマーとの相溶性が高いことから、多官能(メタ)アクリレートが好ましい。

【0067】

本発明においては、光硬化剤として、ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートと、ウレタン結合を有する多官能(メタ)アクリレートとを併用する。すなわち、粘着剤層2を構成する光硬化性組成物は、ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレート、およびウレタン結合を有する多官能(メタ)アクリレートを含む。以下では、ウレタン結合を有する多官能(メタ)アクリレートを「ウレタン(メタ)アクリレート」と記載する。また、ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートを、単に「多官能(メタ)アクリレート」と記載する場合がある。

【0068】

(多官能(メタ)アクリレート)

ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートとしては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリアルキレンオキサイド鎖の両端に(メタ)アクリロイル基を有する化合物；ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、アルカンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリ(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、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート等のポリオールと(メタ)アクリル酸とのエステル；エポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0069】

ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートは、アルキレンオキサイド変性されたポリオールと(メタ)アクリル酸のエステルであってもよい。アルキレンオキサイド変性されたポリオールと(メタ)アクリル酸のエステルとしては、ビスフェノールAアルキレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールアルキレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールアルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールアルキレンオキサイド変性ポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0070】

上記の中でも、アクリル系ベースポリマーと適度の相溶性を示すことから、多官能(メタ)アクリレートとしては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリアルキレンオキサイド鎖の両端に(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリロイル基を有する化合物、およびアルキレンオキサイド変性されたポリオールと(メタ)アクリル酸のエステルが好ましい。アルキレンオキサイドとしては、(ポリ)エチレンオキサイドまたは(ポリ)プロピレンオキサイドが好ましく、アルキレンオキサイドの鎖長(繰り返し単位数: n)は、1~15程度が好ましい。

【0071】

アクリル系ベースポリマーとの相溶性の観点から、光硬化剤としての多官能(メタ)アクリレートの分子量は、1500以下が好ましく、1000以下がより好ましく、500以下がさらに好ましく、400以下が特に好ましい。ベースポリマーとの相溶性と光硬化後の接着力向上とを両立する観点から、多官能(メタ)アクリレートの官能基当量(g/eq)は500以下が好ましく、400以下がより好ましく、300以下がさらに好ましく、200以下が特に好ましい。一方、多官能(メタ)アクリレートの官能基当量が過度に小さいと、光硬化後の粘着剤層の架橋点密度が高くなり、接着性が低下する場合がある。そのため、光硬化剤の官能基当量は80以上が好ましく、100以上がより好ましく、120以上がさらに好ましい。

10

【0072】

光硬化前の粘着剤層と被着体との接着性、および光硬化後の粘着剤層と被着体との接着性は、光硬化剤としての多官能(メタ)アクリレートの種類に影響される。アクリル系ベースポリマーとの相溶性が低い多官能(メタ)アクリレートを含む場合は、多官能(メタ)アクリレートが被着体との接着界面近傍に偏在しやすく、光硬化前の粘着剤層と被着体との接着力が小さくなる傾向がある。一方、アクリル系ベースポリマーとの相溶性が高い多官能(メタ)アクリレートを含む場合は、光硬化後の粘着剤層と被着体との接着力が大きくなる傾向がある。

20

【0073】

光硬化剤として、ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートを2種以上併用してもよい。例えば、アクリル系ベースポリマーに対する相溶性が相対的に低い多官能(メタ)アクリレートと、アクリル系ベースポリマーに対する相溶性が相対的に高い多官能(メタ)アクリレートを併用することにより、光硬化前は被着体に対する接着力がより小さくはく離が容易であり、光硬化後は被着体に対する接着力がより大きくはく離し難い補強フィルムが得られる場合がある。

【0074】

アクリル系ベースポリマーと多官能(メタ)アクリレートとの相溶性は、例えばハンセン(Hansen)溶解度パラメータにより評価可能である。

30

【0075】

ハンセン溶解度パラメータ(HSP)は、ヒルデブランド(Hildebrand)の溶解度パラメータを、分散項 d 、極性項 p 、および水素結合項 h の3成分に分割し、3次元空間に表したものであり、 $d^2 = d^2 + p^2 + h^2$ の関係が成り立つ。分散項 d は分散力による効果、極性項 p は双極子間力による効果、水素結合項 h は水素結合力による効果を示す。2つの物質のHSPの距離 R_a は、2つの物質間の分散項の差 d 、極性項の差 p 、および水素結合項の差 h から、 $R_a = \{4d^2 + p^2 + h^2\}^{1/2}$ で表され、 R_a が小さいほど相溶性が高く、 R_a が大きいほど相溶性が低い。

40

【0076】

ハンセン溶解度パラメータの詳細は、Charles M. Hansen著、Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook (CRCプレス、2007年)に記載されており、文献値等が未知の物質については、コンピュータソフトウェア Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) を用いて計算可能である。

【0077】

ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリロイル基の官能基当量が小さいほど、アクリル系ベースポリマーとのHSP距離 R_a が小さく(すなわち、相溶性が高く)、(メタ)アクリロイル基の官能基当量が大きいほど、アクリル系ベ

50

ースポリマーとのHSP距離 R_a が大きい(すなわち、相溶性が低い)傾向がある。

【0078】

粘着剤を光硬化した後の被着体との接着力を高める観点から、ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートとアクリル系ベースポリマーとのHSP距離 R_a は、7以下が好ましく、5以下がより好ましく、4以下がさらに好ましく、3以下であってもよい。一方、粘着剤を光硬化する前の被着体との接着力を小さくする観点から、ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートとアクリル系ベースポリマーとのHSP距離 R_a は、1.5以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、4以上、5以上または6以上であってもよい。

【0079】

ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートを2種以上併用する場合は、 R_a が小さく(例えば、 R_a が、5以下、4以下または3以下)アクリル系ベースポリマーとの相溶性が相対的に高い多官能(メタ)アクリレートと、 R_a が大きく(例えば、 R_a が、4以上、5以上、6以上または7以上)アクリル系ベースポリマーとの相溶性が相対的に低い多官能(メタ)アクリレートを併用することが好ましい。

【0080】

(ウレタン(メタ)アクリレート)

ウレタン(メタ)アクリレートは、1分子中に、1個以上のウレタン結合と、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物であり、好ましくは1分子中に2個以上のウレタン結合を含む。

【0081】

2個以上のウレタン結合を有するウレタン(メタ)アクリレートは、例えば、ポリイソシアネートと、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル化合物との反応により得られ、ポリイソシアネートのイソシアネート基と(メタ)アクリル化合物のヒドロキシ基が結合して、ウレタン結合を形成する。

【0082】

ポリイソシアネートは、芳香族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートおよび脂環式ポリイソシアネートのいずれでもよい。ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネートが好ましい。

【0083】

芳香族系ポリイソシアネートとしては、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシ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、トルイジンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。脂環式ポリイソシアネートとしては、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサジイソシアネート等が挙げられる。

【0084】

これらの中でも、芳香族ポリイソシアネートおよび脂肪族ポリイソシアネートが好ましい。芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート(TDI)が特に好ましい。トリレンジイソシアネートは、2,4-トリレンジイソシアネート、および2,6-トリレンジイソシアネートのいずれでもよく、両者の混合物でもよい。脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)が特に好ましい。

【0085】

ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル化合物としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシヘキシル、ヒドロキシメチルアクリルアミド、ヒドロ

10

20

30

40

50

キシエチルアクリルアミド等の1個のヒドロキシ基と1個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物;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ペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸ジ(メタ)アクリレート等の1個のヒドロキシ基と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が挙げられる。

【0086】

これらの中でも、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル化合物としては、1個のヒドロキシ基と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましく、中でも、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等のペンタエリスリトール骨格を有する化合物が特に好ましい。

10

【0087】

ジイソシアネートと、1分子中に1個のヒドロキシ基および2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル化合物との反応により得られるウレタン(メタ)アクリレートは、1分子中に2個のウレタン結合と4個以上の(メタ)アクリロイル基を有する。ウレタン(メタ)アクリレートの(メタ)アクリロイル基の数は、6個以上または8個以上であってもよく、12個以下または10個以下であってもよい。

【0088】

上記のウレタン(メタ)アクリレートは、共栄社化学、新中村化学、根上工業、日本化成化学、ダイセル・オルネクス、昭和電工マテリアルズ等から市販されているものを用いてもよい。

20

【0089】

アクリル系ベースポリマーとの相溶性の観点から、ウレタン(メタ)アクリレートの分子量は、1500以下が好ましく、1300以下がより好ましく、1100以下または900以下であってもよい。一方、被着体との接着力の経時上昇を抑制する観点から、ウレタン(メタ)アクリレートの分子量は、500以上が好ましく、600以上または700以上であってもよい。

【0090】

光硬化前の接着力の経時上昇の抑制と、光硬化後の接着力向上とを両立する観点から、ウレタン(メタ)アクリレートの(メタ)アクリロイル基の官能基当量(g/eq)は、80~150が好ましく、100~135がより好ましく、120~130であってもよい。

30

【0091】

(光硬化剤の含有量)

粘着剤組成物における光硬化剤の含有量(ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートとウレタン(メタ)アクリレートの合計)は、ベースポリマー100重量部に対して、6重量部以上が好ましく、8重量部以上がさらに好ましく、10重量部以上がさらに好ましく、12重量部以上または15重量部以上であってもよい。光硬化剤の配合量を上記範囲とすることにより、光硬化前は被着体からはく離が容易であり、光硬化により被着体と強固に接着可能な補強フィルムが得られる。

【0092】

光硬化剤の量が多いほど、光硬化前の粘着剤と被着体との接着力が小さい傾向があり、リワーク等の作業性に優れる。一方、光硬化剤の量が過度に多い場合は、光硬化剤がブリードアウトしやすく、補強フィルムを被着体からはく離した際に、ブリードアウトした成分が被着体に移着して、汚染の原因となる場合がある。また、光硬化剤の量が過度に多いと、光硬化後の粘着剤の粘性が低く、接着力が不足する場合がある。そのため、光硬化剤の含有量は、ベースポリマー100重量部に対して、50重量部以下が好ましく、40重量部以下がより好ましく、35重量部以下がさらに好ましく、30重量部以下または25重量部以下であってもよい。

40

【0093】

光硬化剤として、ウレタン結合を有さない多官能(メタ)アクリレートと、ウレタン結

50

合を有する多官能（メタ）アクリレートとを併用することにより、補強フィルムを被着体と貼り合わせた状態で長時間放置した場合でも、被着体に対する接着力の上昇が抑制され、被着体からの補強フィルムを容易にはく離できる。また、粘着剤を光硬化すると、被着体に対する接着力が大幅に上昇し、被着体に対して補強フィルムが強固に接着する。

【0094】

ウレタン（メタ）アクリレートの量が多いほど、光硬化前の粘着剤の被着体に対する接着力の経時上昇が抑制される傾向がある。特に、アクリル系ベースポリマーが、モノマー成分としてのカルボキシ基含有モノマーに由来するカルボキシ基を有する場合に、ウレタン（メタ）アクリレートによる接着力の経時上昇の抑制効果が顕著となる傾向がある。ベースポリマーのカルボキシ基が、ウレタン（メタ）アクリレートのウレタン結合部分と水素結合を形成することにより、粘着剤の凝集性が高められ、被着体表面での粘着剤の濡れ広がりが抑制されることが、接着力の経時上昇を抑制する一因であると考えられる。

10

【0095】

補強フィルムを被着体に貼り合わせた後の接着力の経時上昇を抑制する観点から、粘着剤組成物におけるウレタン（メタ）アクリレートの含有量は、ベースポリマー100重量部に対して、0.5重量部以上が好ましく、1重量部以上がより好ましく、1.5重量部以上がさらに好ましく、2重量部以上であってもよい。

【0096】

光硬化剤として、ウレタン（メタ）アクリレートを含むことにより、接着力の経時上昇が抑制されることに加えて、光硬化前の粘着剤の被着体に対する接着力が低下する傾向がある。ウレタン（メタ）アクリレートは、アクリル系ベースポリマーの凝集力を高める作用を有し、さらにベースポリマーとウレタン（メタ）アクリレートが水素結合を形成するため、ウレタン（メタ）アクリレートは粘着剤層のバルク部分に取り込まれやすく、これに伴ってウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレートが粘着剤層の表面（接着界面）近傍に偏在しやすく、接着阻害層（Weak Boundary Layer; WBL）が形成されることが接着力低下の一因であると考えられる。

20

【0097】

ウレタン（メタ）アクリレートは、光硬化前の粘着剤の接着力の低減および経時上昇抑制に寄与し、被着体からの補強フィルムのはく離を容易とする作用を有するが、ウレタン（メタ）アクリレートの含有量が過度に多い場合は、光硬化剤（ウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレートおよび/またはウレタン（メタ）アクリレート）が粘着剤層の表面（被着体との接着界面）にブリードアウトしやすく、ブリードアウトした成分が被着体を汚染する原因となる。また、ウレタン（メタ）アクリレートの量が過度に多い場合は、光硬化による粘着剤の接着力の上昇が不十分となる傾向がある。そのため、ウレタン（メタ）アクリレートの含有量は、ベースポリマー100重量部に対して、23重量部以下が好ましく、20重量部以下がより好ましく、15重量部以下がさらに好ましく、10重量部以下、7重量部以下または5重量部以下であってもよい。

30

【0098】

上記の通り、粘着剤組成物が光硬化剤としてウレタン（メタ）アクリレートを含むことにより、接着力の経時上昇が抑制される。しかし、光硬化剤がウレタン（メタ）アクリレートのみである場合は、光硬化前の粘着剤の被着体に対する接着力が大きく、被着体からの補強フィルムのはく離が困難である。また、光硬化剤がウレタン（メタ）アクリレートのみである場合は、光硬化を行っても被着体との接着力がほとんど上昇しない。

40

【0099】

粘着剤層2を構成する組成物が、光硬化剤として、ウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレートと、ウレタン結合を有する多官能（メタ）アクリレートとを併用することにより、粘着剤を光硬化する前は被着体に対する接着力が低く、かつ被着体と貼り合わせた状態での接着力の経時上昇が小さいために被着体からはく離が容易である。さらに、粘着剤を光硬化すると、被着体に対する接着力が大幅に上昇し、被着体に対して補強フィルムが強固に接着する。

50

【0100】

光硬化前および光硬化後の粘着剤層と被着体との接着性を適切な範囲に調整する観点から、粘着剤組成物におけるウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレートの含有量は、ベースポリマー100重量部に対して、5～40重量部が好ましく、10～35重量部がより好ましく、15～30重量部がさらに好ましく、18～27重量部または20～25重量部であってもよい。

【0101】

光硬化剤のうち、ウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレートとウレタン（メタ）アクリレートの比率は特に限定されないが、光硬化前後の被着体との接着力を適切な範囲に調整する観点、および光硬化剤のブリードによる被着体の汚染を抑制する観点からは、ウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレートの含有が相対的に大きいことが好ましい。ウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレートの含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートの含有量に対して、1～30倍が好ましく、1.5～2.5倍がより好ましく、2～20倍がさらに好ましく、3～1.5倍、4～1.3倍または5～1.0倍であってもよい。

10

【0102】

（光重合開始剤）

光重合開始剤は、活性光線の照射により活性種を発生し、光硬化剤の硬化反応を促進する。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤（光ラジカル発生剤）を用いることが好ましい。

20

【0103】

光ラジカル重合開始剤としては、波長450nmよりも短波長の可視光または紫外線の照射によりラジカルを生成するものが好ましく、ヒドロキシケトン類、ベンジルジメチルケタール類、アミノケトン類、アシルフォスフィンオキサイド類、ベンゾフェノン類、トリクロロメチル基含有トリアジン誘導体等が挙げられる。光重合開始剤は、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0104】

粘着剤層2における光重合開始剤の含有量は、ベースポリマー100重量部に対して、0.01～5重量部が好ましく、0.02～3重量部がより好ましく、0.03～2重量部がさらに好ましい。粘着剤層2における光重合開始剤の含有量は、光硬化剤100重量部に対して、0.02～20重量部が好ましく、0.05～10重量部がより好ましく、0.1～7重量部がさらに好ましい。

30

【0105】

（オリゴマー）

粘着剤組成物は、ベースポリマーに加えてオリゴマーを含んでいてもよい。例えば、粘着剤組成物は、アクリル系ベースポリマーに加えてアクリル系オリゴマーを含んでいてもよい。オリゴマーとしては、重量平均分子量が1000～30000程度のものが用いられる。アクリル系オリゴマーは、主たる構成モノマー成分として（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有する。光硬化後の粘着剤層2の接着力を高める観点から、アクリル系オリゴマーのガラス転移温度は、40以上が好ましく、50以上がより好ましい。オリゴマーは、ベースポリマーと同様に架橋可能な官能基を含んでいてもよい。

40

【0106】

粘着剤組成物におけるオリゴマーの含有量は特に限定されない。粘着剤組成物がアクリル系ベースポリマーに加えてアクリル系オリゴマーを含有する場合、ベースポリマー100重量部に対するオリゴマーの量は、0.1～20重量部が好ましく、0.3～10重量部または0.5～5重量部であってもよい。

【0107】

（その他の添加剤）

上記例示の各成分の他、粘着剤層中は、シランカップリング剤、粘着性付与剤、可塑剤、軟化剤、劣化防止剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、界面活性剤、帯電

50

防止剤等の添加剤を、本発明の特性を損なわない範囲で含有していてもよい。

【0108】

[補強フィルムの作製]

フィルム基材1上に光硬化性の粘着剤層2を積層することにより、補強フィルムが得られる。粘着剤層2は、フィルム基材1上に直接形成してもよく、他の基材上でシート状に形成された粘着剤層をフィルム基材1上に転写してもよい。

【0109】

上記の粘着剤組成物を、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコート等により、
10
基材上に塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥除去することにより粘着剤層が形成される。乾燥方法としては、適宜、適切な方法が採用され得る。加熱乾燥温度は、好ましくは40
~200、より好ましくは50~180、さらに好ましくは70~170である。乾燥時間は、好ましくは5秒~20分、より好ましくは5秒~15分、さらに好ましくは10秒~10分である。

【0110】

粘着剤層2の厚みは、例えば、1~300 μm 程度である。粘着剤層2の厚みが大きいほど被着体との接着性が向上する傾向がある。一方、粘着剤層2の厚みが過度に大きい場合は、光硬化前の流動性が高く、ハンドリングが困難となる場合がある。そのため、粘着剤層2の厚みは3~100 μm が好ましく、5~50 μm がより好ましく、6~40 μm
20
がさらに好ましく、8~30 μm が特に好ましい。薄型化の観点から、粘着剤層2の厚みは、25 μm 以下、20 μm 以下または18 μm 以下であってもよい。

【0111】

粘着剤組成物が架橋剤を含有する場合は、溶媒の乾燥と同時、または溶媒の乾燥後に、加熱またはエージングにより架橋を進行させることが好ましい。加熱温度や加熱時間は、使用する架橋剤の種類によって適宜設定され、通常、20~160の範囲で、1分から7日程度の加熱により架橋が行われる。溶媒を乾燥除去するための加熱が、架橋のための加熱を兼ねていてもよい。

【0112】

架橋剤によりポリマーに架橋構造を導入後も、光硬化剤は未反応の状態を維持している
30
。そのため、高分子量成分と光硬化剤とを含む光硬化性の粘着剤層2が形成される。フィルム基材1上に粘着剤層2を形成する場合は、粘着剤層2の保護等を目的として、粘着剤層2上にはく離ライナー5を付設することが好ましい。粘着剤層2上にはく離ライナー5を付設後に架橋を行ってもよい。

【0113】

他の基材上に粘着剤層2を形成する場合は、溶媒を乾燥後に、フィルム基材1上に粘着剤層2を転写することにより補強フィルムが得られる。粘着剤層の形成に用いた基材を、そのままはく離ライナー5としてもよい。

【0114】

はく離ライナー5としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルフィルム等のプラスチックフィルムが好ましく用いられる。はく離ライナーの厚みは、通常3~200 μm 、好ましくは10~100 μm 程度である。はく離ライナー5の粘着剤層2との接触面には、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル系、もしくは脂肪酸アミド系等の離型剤、またなシリカ粉等による離型処理が施されていることが好ましい。はく離ライナー5の表面が離型処理されていることにより、粘着剤層2とはく離ライナー5との界面ではく離が生じ、フィルム基材1上に粘着剤層2が固着した状態が維持される。はく離ライナー5は、離型処理面および非処理面のいずれか一方または両方に帯電防止処理が施されていてもよい。はく離ライナー5に帯電防止処理が施されていることにより、粘着剤層からはく離ライナーをはく離した際の帯電を抑制できる。

【0115】

10

20

30

40

50

[補強フィルムの特長および補強フィルムの使用]

本発明の補強フィルムは、デバイスまたはデバイス構成部品に貼り合わせて用いられる。補強フィルム10は、粘着剤層2がフィルム基材1と固着されており、被着体との貼り合わせ後光硬化前は、被着体への接着力が小さい。そのため、光硬化前は被着体からの補強フィルムのはく離が容易である。

【0116】

補強フィルムが貼り合わせられる被着体は特に限定されず、各種の電子デバイス、光学デバイスおよびその構成部品等が挙げられる。補強フィルムを貼り合わせる前に、清浄化等を目的として、被着体の表面の活性化処理を行ってもよい。表面活性化処理としては、プラズマ処理、コロナ処理、グロー放電処理等が挙げられる。

10

【0117】

補強フィルムを貼り合わせるにより、適度な剛性が付与されるため、ハンドリング性向上や破損防止効果が期待される。デバイスの製造工程において、仕掛品に補強フィルムが貼り合わせられる場合は、製品サイズに切断される前の大判の仕掛品に補強フィルムを貼り合わせてもよい。ロールトゥーロールプロセスにより製造されるデバイスのマザーロールに、補強フィルムをロールトゥーロールで貼り合わせてもよい。

【0118】

補強フィルムは被着体の全面に貼り合わせられてもよく、補強を必要とする部分（補強対象領域）にのみ選択的に貼り合わせられてもよい。また、補強を必要とする部分（補強対象領域）と補強を必要としない領域（非補強対象領域）の全体に補強フィルムを貼り合わせた後、非補強対象領域に貼り合わせられた補強フィルムを切断除去してもよい。

20

【0119】

例えば、デバイスまたはその仕掛品のマザーロールに、補強フィルムをロールトゥーロールで貼り合わせた後、補強フィルムが貼り合わせられたマザーロールを個別の製品に切断分離し、ハーフカットにより補強フィルムのみを切断して、非補強対象領域の補強フィルムをはく離することにより、補強対象領域に補強フィルムが貼り合わせられたデバイスが得られる。切断方法は特に限定されず、ロータリーカッター、押し込み刃（例えばトムソン刃）、レーザーカッター等の適宜の切断方式を採用できる。

【0120】

粘着剤が光硬化前であれば、補強フィルムは被着体表面に仮着された状態であり、接着力が小さいため、被着体の表面から補強フィルムを容易にはく離除去できる。被着体に補強フィルムを貼り合わせ、切断等の加工を行った後に補強フィルムをはく離する場合や、補強フィルムの貼り合わせ不良（例えば、エアの噛み込み）が生じている製品から補強フィルムをはく離除去（リワーク）する場合は、被着体に補強フィルムを貼り合わせた後、はく離するまでに、数時間から数日の期間を要する。このような場合でも、接着力の経時上昇が抑制され、低接着力状態が維持されているため、被着体の表面から補強フィルムを容易にはく離除去できる。

30

【0121】

被着体からのはく離を容易とする観点から、光硬化前の粘着剤層2と被着体との接着力 F_1 （初期接着力）は、 $1\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下がより好ましく、 $0.3\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下がさらに好ましく、 $0.1\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下が特に好ましい。保管やハンドリングの際の補強フィルムのはく離を防止する観点から、初期接着力 F_1 は、 $0.005\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上が好ましく、 $0.01\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上がより好ましい。接着力は、ポリイミドフィルムを被着体として、引張速度 $300\text{ mm} / \text{分}$ 、はく離角度 180° のピール試験により求められる。特に断りがない限り、接着力は25での測定値である。初期接着力 F_1 は、貼り合わせ後、25で30分静置した試料を用いて測定する。

40

【0122】

補強フィルムを被着体と貼り合わせた後、25で24時間静置した後の接着力 F_2 は、上記の初期接着力 F_1 と同様、 $1\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以

50

下がより好ましく、 $0.3\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下がさらに好ましく、 $0.1\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下が特に好ましい。前述のように、光硬化剤として、ウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレートと、ウレタン結合を有する多官能（メタ）アクリレートとを併用することにより、経時での接着力の上昇が抑制される。

【0123】

補強フィルムを被着体と貼り合わせた後、25 で30分静置した後の接着力 F_1 と、貼り合わせ後に25 で24時間静置した後の接着力 F_2 との比 F_2 / F_1 は、1.3以下が好ましく、1.2以下がより好ましく、1.1以下がさらに好ましく、1未満であってもよい。 F_2 / F_1 は、経時での接着力の上昇率であり、 F_2 / F_1 が1未満であることは、経時で接着力が低下することを意味する。 F_2 / F_1 は、一般には0.5以上であり、0.6以上または0.7以上であってもよい。

10

【0124】

補強フィルムを被着体と貼り合わせた後の経時での接着力の上昇は、粘着剤が被着体の表面に濡れ広がり、被着体と粘着剤層との親和性が向上することが原因であると考えられる。前述のように、粘着剤組成物が光硬化剤としてウレタン（メタ）アクリレートを含むことにより、経時での接着力の上昇が抑制され、 F_2 / F_1 が小さくなる。

【0125】

補強フィルムを被着体に貼り合わせ、搬送、切断加工、外観検査等を行った後に、非補強対象領域からの補強フィルムの除去やリワークを実施する場合のように、貼り合わせから数時間から数日経過後にはく離を実施する場合であっても、 F_2 / F_1 が上記範囲であれば、被着体から補強フィルムを容易にはく離でき、作業効率に優れる。

20

【0126】

被着体に補強フィルムを貼り合わせた後、粘着剤層2に活性光線を照射することにより、粘着剤層を光硬化させる。活性光線としては、紫外線が好ましい。活性光線の照射強度や照射時間は、粘着剤層2の組成や厚み等に応じて適宜設定すればよい。粘着剤層2への活性光線の照射は、フィルム基材1側および被着体側のいずれの面から実施してもよく、両方の面から活性光線の照射を行ってもよい。

【0127】

光硬化に伴って、粘着剤層の被着体に対する接着力が上昇する。デバイスの実用時の接着信頼性の観点から、光硬化後の粘着剤層2と被着体との接着力 F_4 は、 $2\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上が好ましく、 $3\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上がより好ましく、 $5\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上がさらに好ましく、 $7\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上、 $9\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上または $10\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上であってもよい。補強フィルムは、光硬化後の粘着剤層が、ポリイミドフィルムに対して上記範囲の接着力を有することが好ましい。

30

【0128】

光硬化後の粘着剤層の接着力 F_4 は、補強フィルムを被着体としてのポリイミドフィルムに貼り合わせ、25 で24時間静置した後に、粘着剤を光硬化した試料を用いて、 180° のピール試験により測定する。

【0129】

補強フィルムを被着体と貼り合わせた後、25 で24時間静置した後の接着力 F_2 と、24時間静置後に光硬化した際の接着力 F_4 との比 F_4 / F_2 は、10以上が好ましく、20以上がより好ましく、30以上、50以上または100以上であってもよい。 F_4 / F_2 は、光硬化による接着力の上昇率であり、 F_4 / F_2 が大きいほど、粘着剤を光硬化する前は被着体からはく離が容易であり、粘着剤を光硬化後は被着体に強固に接着可能であることを意味する。

40

【0130】

補強フィルムを被着体としてのポリイミドフィルムに貼り合わせ、25 で24時間静置した後に、粘着剤を光硬化した試料を用いて測定した接着力 F_4 は、貼り合わせ後25 で30分静置した後に、粘着剤を光硬化した試料を用いて測定した接着力 F_3 よりも大きいことが好ましい。粘着剤層2を構成する組成物が、光硬化剤として、ウレタン結合を

50

有さない多官能（メタ）アクリレートと、ウレタン結合を有する多官能（メタ）アクリレートの両方を含む場合に、 F_4 が F_3 よりも大きくなる傾向がある。

【0131】

F_4 / F_3 は1よりも大きいことが好ましく、1.1以上がより好ましく、1.2以上、1.3以上、1.4以上または1.5以上であってもよい。 F_4 / F_3 が1よりも大きいことは、被着体と補強フィルムを貼り合わせて所定時間経過後に光硬化を行えば光硬化後の接着力がより大きくなり、被着体に強固に接着可能であることを意味する。 F_4 / F_3 は、一般には10以下であり、5以下、4以下または3以下であってもよい。

【0132】

本発明の補強フィルムは、粘着剤層2が光硬化性であり、硬化のタイミングを任意に設定可能である。補強フィルムの加工やリワーク等の処理は、被着体に補強フィルムを貼設後、粘着剤を光硬化するまでの間の任意のタイミングで実施可能である。上記の通り、粘着剤層が、光硬化として、ウレタン結合を有さない多官能（メタ）アクリレートと、ウレタン結合を有する多官能（メタ）アクリレートの両方を含むことにより、光硬化前後の接着力を適切な範囲に調整されることに加えて、補強フィルムを被着体と貼り合わせた後の接着力の経時上昇が抑制される。そのため、補強フィルムを被着体と貼り合わせた後に、搬送、切断加工、外観検査等の工程を経て、非補強対象領域からの補強フィルムの除去やリワークを実施する場合であっても、被着体から補強フィルムを容易にはく離可能であり、デバイスの製造工程のリードタイムに柔軟に対応可能である。

【0133】

補強フィルムを貼り合わせることにより、被着体に適度な剛性が付与されるとともに、応力が緩和・分散されるため、製造工程において生じ得る種々の不具合を抑制し、生産効率を向上し、歩留まりを改善できる。粘着剤層を光硬化後は、被着体に対して高い接着力を示し、補強フィルムがデバイス表面からはく離し難く、接着信頼性に優れるとともに、高い耐衝撃性が付与される。そのため、完成後のデバイスの使用において、デバイスの落下、デバイス上への重量物の載置、デバイスへの飛来物の衝突等により、不意に外力が負荷された場合でも、補強フィルムが貼り合わせられていることにより、デバイスの破損を防止できる。

【実施例】

【0134】

以下に実施例を挙げてさらに説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0135】

[ベースポリマーの調製]

<ベースポリマーA>

温度計、攪拌機、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、モノマーとして、ブチルアクリレート（BA）95重量部およびアクリル酸（AA）5重量部、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.2重量部、ならびに溶媒として酢酸エチル233重量部を投入し、窒素ガスを流し、攪拌しながら約1時間窒素置換を行った。その後、60に加熱し、7時間反応させて、 $BA / AA = 95 / 5$ の共重合比を有する重量平均分子量60万のアクリル系ポリマーAの溶液を得た。

【0136】

<ベースポリマーB>

ブチルアクリレートに代えて2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）を用いたこと以外はベースポリマーAの調製と同様にして、 $2EHA / AA = 95 / 5$ の共重合比を有するアクリル系ベースポリマーBの溶液を得た。

【0137】

[補強フィルムの作製]

<粘着剤組成物の調製>

アクリル系ポリマーの溶液に、架橋剤、光硬化剤（多官能化合物）、および光重合開始

10

20

30

40

50

剤を添加し、均一に混合して、表1および表2に示す組成の粘着剤組成物を調製した。架橋剤としては、4官能のエポキシ系架橋剤（三菱ガス化学製「テトラッドC」）を表1および表2に示す量で添加した。光硬化剤の種類および添加量は表1および表2に示す通りとした。光重合開始剤としては、IGM Resins製「OmniRad 651」をアクリル系ポリマーの固形分100重量部に対して0.3重量部添加した。なお、表1および表2における添加量は、ベースポリマー100重量部に対する添加量（固形分の重量部）である。

【0138】

表1および表2における光硬化剤の詳細は下記の通りであり、多官能アクリレートはウレタン結合を含まない多官能アクリレートである。

<多官能アクリレート>

A200：ポリエチレングリコール#200（ $n=4$ ）ジアクリレート（新中村化学工業製「NKエステル A200」、官能基当量：154 g / eq）

A400：ポリエチレングリコール#400（ $n=9$ ）ジアクリレート（新中村化学工業製「NKエステル A400」、官能基当量：254 g / eq）

A600：ポリエチレングリコール#600（ $n=14$ ）ジアクリレート（新中村化学工業製「NKエステル A600」、官能基当量354 g / eq）

M350：トリメチロールプロパンEO変性（ $n=1$ ）トリアクリレート（東亜合成製「アロニックスM-350」、官能基当量：129 g / eq）

DPH：ジペンタエリスリトールポリアクリレート（ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物；新中村化学工業製「NKエステル A-DPH」、官能基当量：98 g / eq）

<ウレタンアクリレート>

PET3A-HDI：ペンタエリスリトールトリアクリレート-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物（共栄社化学製「UA-306H」、官能基当量：127）

PET3A-TDI：ペンタエリスリトールトリアクリレート-トリレンジイソシアネート付加物（共栄社化学製「UA-306T」、官能基当量：128）

DPE5A-HDI：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物（共栄社化学製「UA 510HTF」、官能基当量：136）

【0139】

<粘着剤溶液の塗布および架橋>

表面処理がされていない厚み75 μm のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム基材（東レ製「ルミラーS10」）上に、上記の粘着剤組成物を、乾燥後の厚みが13 μm となるように、ファウンテンロールを用いて塗布した。130 で1分間乾燥して溶媒を除去後、粘着剤の塗布面に、はく離ライナー（表面がシリコン離型処理された厚み25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム）の離型処理面を貼り合わせた。その後、25 の雰囲気中で4日間のエージング処理を行い、架橋を進行させ、PETフィルム基材上に粘着シートが固着積層され、その上にはく離ライナーが仮着された補強フィルムを得た。

【0140】

[評価]

<ポリイミドフィルムに対する接着力>

厚み25 μm のポリイミドフィルム（宇部興産製「ユーピレックスS」）を、両面接着テープ（日東電工製「No.531」）を介してガラス板に貼付し、測定用ポリイミドフィルム基板を得た。幅25 mm×長さ100 mmに切り出した補強フィルムの表面から、はく離ライナーをはく離除去し、測定用ポリイミドフィルム基板にハンドローラを用いて貼り合わせた。

【0141】

各実施例および比較例の補強フィルムのそれぞれについて、以下の4種類の条件で、ポリイミドフィルムに対する接着力（180°ピール強度）を測定した。

10

20

30

40

50

条件 1 : 補強フィルムをポリイミドフィルム基板に貼り合わせ、30分室温(25)で静置した後、接着力 F_1 を測定

条件 2 : 補強フィルムをポリイミドフィルム基板に貼り合わせ、24時間室温で静置した後、接着力 F_2 を測定

条件 3 : 補強フィルムをポリイミドフィルム基板に貼り合わせ、30分室温で静置した後、粘着剤を光硬化し、接着力 F_3 を測定

条件 4 : 補強フィルムをポリイミドフィルム基板に貼り合わせ、24時間室温で静置した後、粘着剤を光硬化し、接着力 F_4 を測定

【0142】

条件 3, 4 における粘着剤の光硬化は、補強フィルム側(フィルム基材側)から、波長 365 nm の LED 光源を用いて積算光量 1000 mJ/cm^2 の紫外線を照射することにより実施した。接着力は、補強フィルムのフィルム基材の端部をチャックで保持して、引張速度 300 mm/分 で、 180° ピール試験により測定した。

【0143】

測定結果から、粘着剤を被着体に貼り合わせた後 24 時間静置した場合の接着力の上昇率： F_2 / F_1 、粘着剤を被着体に貼り合わせて 24 時間後に光硬化した際の光硬化による接着力の上昇率： F_4 / F_2 を算出した。

【0144】

< 被着体の汚染性 >

上記の条件 2 と同様、補強フィルムをポリイミドフィルム基板に貼り合わせ、24 時間室温で静置した後、ポリイミドフィルム基板から補強フィルムをはく離した。補強フィルムをはく離後のポリイミドフィルム基板を、明環境下および暗室の蛍光灯下において目視で観察し、以下の基準に従って、ポリイミドフィルムへの粘着剤の移着による汚染の有無を評価した。

A : 明環境および暗室のいずれにおいても白濁がみられないもの

B : 明環境では白濁がみられないが、暗室で僅かな白濁がみられるもの

C : 明環境で白濁が確認できるもの

D : 明環境でポリイミドフィルムの表面が真っ白に変色して視認されるもの

【0145】

各実施例および比較例の補強フィルムの粘着剤の組成(ベースポリマーの種類、架橋剤添加量、光硬化剤の種類および添加量)、ならびに接着力および汚染性の評価結果を、表 1 および表 2 に示す。また、アクリル系ベースポリマー A, B、および 4 種類の多官能アクリレート(A200、A400、A600 および M350)のそれぞれについて、HS PiP により計算した HSP の値、およびベースポリマーと多官能アクリレートの HSP 距離 Ra の値を、表 3 に示す。

【0146】

【表 1】

	組成										接着性						汚染性			
	ホリマー	架橋剤	多官能アクリレート						光硬化剤		接着力 (N/25mm)									
			A200		A400		A600		M350	DPH	未硬化			硬化後						
			量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₂ /F ₁	F ₄ /F ₂				
実施例1	A	0.45	10	-	-	-	-	-	-	-	-	5	PET3A-HDI	0.30	0.29	5.0	7.5	0.95	26.3	A
実施例2	A	0.45	10	-	-	-	-	-	-	-	-	10	PET3A-HDI	0.27	0.21	2.3	4.2	0.79	19.8	B
実施例3	A	0.45	10	-	-	-	-	-	-	-	-	20	PET3A-HDI	0.24	0.19	2.1	3.8	0.77	20.5	C
実施例4	A	0.45	-	-	10	-	-	-	-	-	-	5	PET3A-HDI	0.14	0.12	5.4	7.7	0.84	64.8	B
実施例5	A	0.45	-	-	10	-	-	-	-	-	-	10	PET3A-HDI	0.09	0.09	3.6	4.6	0.90	53.6	B
実施例6	A	0.45	5	-	5	-	-	-	-	-	-	5	PET3A-HDI	0.25	0.23	5.7	7.2	0.89	32.1	B
実施例7	A	0.45	5	-	10	-	-	-	-	-	-	5	PET3A-HDI	0.06	0.04	7.2	9.1	0.70	217	C
実施例8	A	0.45	10	-	5	-	-	-	-	-	-	1	PET3A-HDI	0.17	0.17	4.8	6.3	0.99	37.8	A
実施例9	A	0.45	10	-	5	-	-	-	-	-	-	5	PET3A-HDI	0.10	0.09	7.6	9.5	0.91	103	B
実施例10	A	0.45	10	-	10	-	-	-	-	-	-	5	PET3A-HDI	0.03	0.02	6.9	7.3	0.94	304	C
実施例11	A	0.50	10	-	5	-	-	-	-	-	-	3	PET3A-HDI	0.11	0.09	9.6	12.1	0.80	134	A
実施例12	A	0.70	10	-	5	-	-	-	-	-	-	3	PET3A-HDI	0.07	0.05	3.9	10.3	0.79	200	A
実施例13	A	0.70	10	-	5	-	-	-	-	-	-	5	PET3A-HDI	0.04	0.04	3.8	6.0	0.81	169	B
実施例14	A	0.70	5	-	10	-	-	-	-	-	-	5	PET3A-HDI	0.02	0.02	3.5	3.9	0.80	243	C
実施例15	A	0.70	10	-	10	-	-	-	-	-	-	5	PET3A-HDI	0.01	0.01	1.9	2.7	0.77	362	C
実施例16	A	0.45	10	-	5	-	-	-	-	-	-	1	PET3A-TDI	0.17	0.17	4.4	8.5	0.95	51.5	A
実施例17	A	0.45	10	-	5	-	-	-	-	-	-	3	PET3A-TDI	0.10	0.10	6.8	15.8	0.92	163	A
実施例18	A	0.45	10	5	-	-	-	-	-	-	-	3	PET3A-TDI	0.12	0.11	3.9	4.8	0.93	45.0	A
実施例19	A	0.45	15	-	5	-	-	-	-	-	-	2	PET3A-TDI	0.07	0.07	9.7	13.7	0.90	204	A
実施例20	A	0.45	15	-	5	-	-	-	-	-	-	3	PET3A-TDI	0.07	0.07	11.9	14.5	0.96	223	A
実施例21	A	0.45	20	-	-	-	-	-	-	-	-	2	PET3A-TDI	0.12	0.11	6.1	8.5	0.93	75.1	A
実施例22	A	0.45	20	-	-	-	-	-	-	-	-	3	PET3A-TDI	0.11	0.11	5.7	9.8	0.99	88.9	A
実施例23	A	0.45	20	5	-	-	-	-	-	-	-	3	PET3A-TDI	0.09	0.08	7.0	14.3	0.89	178	A
実施例24	A	0.45	10	-	5	-	-	-	-	-	-	3	DPET5A-HDI	0.18	0.18	5.4	11.7	0.99	66.8	A
実施例25	B	0.45	20	-	-	-	-	-	-	-	-	3	PET3A-TDI	0.12	0.11	4.9	8.6	0.86	81.4	A
実施例26	B	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	PET3A-TDI	0.19	0.18	5.2	8.9	0.95	50.6	A

【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	組成										接着性				汚染性			
	ホリマー	架橋剤	光硬化剤					接着力 (N/25mm)				接着力変化率						
			多官能アクリレート		光硬化剤			未硬化		硬化後		F ₂ /F ₁	F ₄ /F ₂					
			A200	A400	A600	M350	DPH	種類	量	F ₁	F ₂			F ₃		F ₄		
比較例1	A	0.50	10	-	5	-	-	-	-	-	0.23	0.31	3.5	4.2	1.38	13.6	A	
比較例2	A	0.45	10	-	10	-	-	-	-	-	0.13	0.21	3.2	3.3	1.58	16.1	A	
比較例3	A	0.50	30	-	5	-	-	-	-	-	0.07	0.15	8.2	11.2	2.27	75.9	A	
比較例4	A	0.50	10	-	5	-	3	-	-	-	0.12	0.38	3.1	7.2	3.17	18.8	A	
比較例5	A	0.45	15	-	5	-	3	-	-	-	0.12	0.38	3.6	7.3	3.26	19.2	A	
比較例6	A	0.45	-	-	-	-	-	-	-	PET3A-HDI	5	2.05	2.12	2.5	2.7	1.04	1.3	A
比較例7	A	0.45	-	-	-	-	-	-	-	PET3A-HDI	10	1.69	1.69	1.6	1.7	1.00	1.0	A
比較例8	A	0.50	10	-	-	-	-	-	-	PET3A-HDI	25	0.23	0.23	0.8	0.9	1.01	3.7	D

【 0 1 4 8 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	HSP				Ra	
	δd	δp	δh	δt	ポリマーA	ポリマーB
A200	16.1	6.1	7.6	18.8	1.9	4.6
A400	14.5	7.2	8.2	18.1	2.9	6.2
A600	12.3	7.7	9.3	17.2	7.4	9.7
M350	16.1	4.8	6.5	18.0	3.5	2.9
ポリマーA	15.9	7.9	8.2	19.6		
ポリマーB	15.7	3.0	4.3	16.6		

10

【0149】

光硬化剤として、ウレタン結合を有さない多官能アクリレートのみを含む比較例 1 ~ 5 では、 F_2 / F_1 が大きく、補強フィルムを被着体に貼り合わせた後、経時的に接着力が上昇していることが分かる。光硬化剤としてウレタン（メタ）アクリレートのみを含む比較例 6, 7 は、比較例 1 ~ 5 と対比すると F_2 / F_1 が小さく、接着力の経時上昇が抑制されている。しかし、比較例 6, 7 では、 F_4 / F_2 が小さく、粘着剤を光硬化しても被着体との接着力が上昇していない。

【0150】

これに対して、光硬化剤として、ウレタン結合を有さない多官能アクリレートとウレタン（メタ）アクリレートの両方を含む実施例 1 ~ 26 は、 F_2 / F_1 が 1 未満であり、補強フィルムを被着体に貼り合わせた後、経時的に接着力が低下している。また、実施例 1 ~ 26 は、いずれも、 F_4 / F_2 が大きく、粘着剤を光硬化することにより、補強フィルムが被着体に対して強固に接着可能であることが分かる。

20

【0151】

ウレタン（メタ）アクリレートの含有量が多い比較例 8 では、比較例 6, 7 と同様、 F_2 / F_1 が小さく接着力の経時上昇が抑制されていたが、 F_4 / F_2 が小さく、粘着剤を光硬化後の被着体との接着力が不十分であった。また、比較例 8 では、補強フィルムをはく離後の被着体に著しい汚染がみられた。

30

【0152】

比較例 4 は、実施例 11 のウレタンアクリレート（1 分子中のアクリロイル基の数：6）を、6 官能アクリレートと 5 官能アクリレートの混合物である DPH に置き換えたものに相当し、比較例 5 は、実施例 20 のウレタンアクリレートを DPH に置き換えたものに相当する。実施例 11 と比較例 4 との対比、および実施例 20 と比較例 5 との対比から、光硬化剤がウレタン（メタ）アクリレートを含むことが、接着力の経時上昇の抑制に寄与していることが分かる。

【0153】

また、実施例 11, 20 は、比較例 4, 5 と比較して、 F_4 の値、および F_4 / F_2 の値が大きい。これらの結果から、光硬化剤としてウレタン結合を有さない多官能アクリレートとウレタン（メタ）アクリレートを併用することにより、光硬化前の粘着剤の接着力の経時上昇が抑制されることに加えて、光硬化後の接着力が高く、補強フィルムを被着体に対してより強固に接着可能であることが分かる。

40

【0154】

ウレタンアクリレートの含有量が異なる実施例 1 ~ 3 を対比すると、ウレタンアクリレートの含有量の増加に伴って F_1 、 F_2 および F_2 / F_1 が小さくなる傾向がみられた。これらの結果からも、ウレタン（メタ）アクリレートが、接着力の経時上昇の抑制および低接着力化に寄与していることが分かる。

【0155】

一方で、ウレタンアクリレートの含有量の増加に伴って、光硬化後の接着力 F_3 および

50

F 4 が低下する傾向がみられた。また、ウレタンアクリレートの含有量の増加に伴って、補強フィルムをはく離後の被着体の汚染性が悪化する傾向がみられた。これらの結果、および上記の比較例 8 の結果から、ウレタンアクリレートの含有量が多い場合は、ウレタンアクリレートが粘着剤層の表面にブリードアウトして、被着体の表面に移着しやすく、汚染の原因となり得ることが分かる。

【 0 1 5 6 】

実施例 7 , 1 0 , 1 4 , 1 5 は、実施例 1 と同様、ウレタンアクリレートの含有量が 5 重量部であるが、汚染性が「 C 」であった。表 3 に示す様に、A 6 0 0 は、H S P 距離 R a が大きく、アクリル系ベースポリマーとの相溶性が低い。A 6 0 0 を 1 0 重量部含む実施例 7 , 1 0 , 1 4 , 1 5 では、アクリル系ベースポリマーとの相溶性が低い多官能アクリレートが粘着剤層の表面にブリードアウトしやすいために、他の実施例に比べて汚染性が低下したものと考えられる。

10

【 0 1 5 7 】

一方で、実施例 7 , 1 0 , 1 4 , 1 5 は、光硬化前の接着力 F 1 , F 2 が小さいことから、アクリル系ベースポリマーとの相溶性が低い多官能アクリレートは、低接着力化（軽はく離化）には有用であるといえる。

【 0 1 5 8 】

実施例 1 , 4 の対比、実施例 6 , 7 , 9 の対比、実施例 1 3 , 1 4 , 1 5 の対比からも、アクリル系ベースポリマーとの H S P 距離 R a が大きい A 6 0 0 が、光硬化前の粘着剤の軽はく離化に寄与していることが分かる。

20

【 0 1 5 9 】

これらの結果から、被着体の汚染防止の観点からは、ベースポリマーとの相溶性が高い（H S P 距離 R a が小さい）多官能アクリレートをを用いることが有用であるが、軽はく離化の観点からは、ベースポリマーとの相溶性が低い（H S P 距離 R a が大きい）多官能アクリレートが有用であることが分かる。また、実施例 1 1 , 1 2 , 1 6 ~ 2 0 , 2 3 , 2 4 のように、ベースポリマーとの相溶性が相対的に高い多官能（メタ）アクリレートに加えて、汚染性が低下しない（ブリードアウトが生じ難い）範囲で、ベースポリマーとの相溶性が相対的に低い多官能（メタ）アクリレートを併用することにより、光硬化前の軽はく離化、接着力の経時上昇の抑制、汚染の防止、および光硬化後の高接着力のすべてを満足し得る組成とすることも可能である。

30

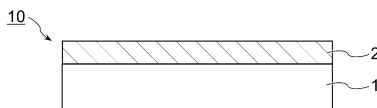
【 符号の説明 】

【 0 1 6 0 】

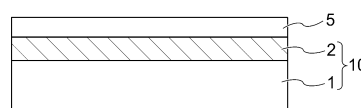
- 1 フィルム基材
- 2 粘着剤層
- 1 0 補強フィルム
- 5 はく離ライナー
- 2 0 被着体

【 図面 】

【 図 1 】

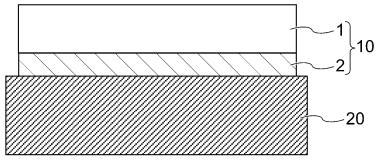


【 図 2 】



40

【 図 3 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

Fターム(参考)

3 MB09 NA19 PA20 PA32