

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6901003号
(P6901003)

(45) 発行日 令和3年7月14日 (2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月21日 (2021.6.21)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 J 183/07 (2006.01) C O 9 J 183/07
C O 9 J 4/02 (2006.01) C O 9 J 4/02
C O 9 J 11/04 (2006.01) C O 9 J 11/04
C O 9 J 7/38 (2018.01) C O 9 J 7/38
C O 8 F 290/06 (2006.01) C O 8 F 290/06

請求項の数 9 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-544999 (P2019-544999)
(86) (22) 出願日 平成30年9月19日 (2018.9.19)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2018/034610
(87) 国際公開番号 W02019/065398
(87) 国際公開日 平成31年4月4日 (2019.4.4)
審査請求日 令和2年3月16日 (2020.3.16)
(31) 優先権主張番号 特願2017-190639 (P2017-190639)
(32) 優先日 平成29年9月29日 (2017.9.29)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人 110002240
特許業務法人英明国際特許事務所
(72) 発明者 大竹 晃平
群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
越化学工業株式会社 シリコン電子材料
技術研究所内
(72) 発明者 松本 展明
群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
越化学工業株式会社 シリコン電子材料
技術研究所内

最終頁に続く

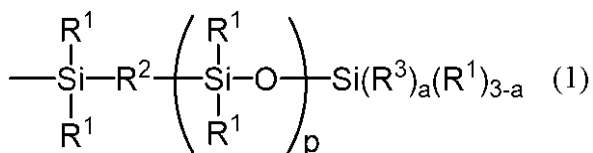
(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物およびその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)

【化1】



(式中、R¹は、互いに独立して炭素原子数1～20の一価炭化水素基を表し、R²は、炭素原子数1～20のアルキレン基を表し、R³は、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキルオキシ基、またはメタクリロイルオキシアルキルオキシ基を表し、pは、0 ≤ p ≤ 10を満たす数を表し、aは、1 ≤ a ≤ 3を満たす数を表す。)

で示される基を1分子中に2個有し、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなる直鎖状（主鎖の一部に分岐を有する直鎖状を含む）または分岐鎖状のオルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) シロキサン構造を含まない単官能（メタ）アクリレート化合物：1～500質量部、

(C) (a) R⁴₃SiO_{1/2}単位（式中、R⁴は、炭素原子数1～10の一価炭化水素基を

10

20

表す。)と(b) $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなり、(a)単位と(b)単位とのモル比が0.6～1.2:1の範囲にあるオルガノポリシロキサンレジン:1～5,000質量部、
(D)微粉末シリカ:1～100質量部、および
(E)光重合開始剤:0.01～20質量部
を含有してなることを特徴とする紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物。

【請求項2】

23℃において、回転数2rpmの粘度Aと回転数10rpmの粘度Bとの比(チクソ比)が $A/B=1.1\sim10$ である請求項1記載の紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物。

【請求項3】

前記回転数10rpmの粘度Bが、10～5,000Pa・sの範囲である請求項1または2記載の紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項記載の紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物の硬化物。

【請求項5】

請求項4記載の硬化物からなる粘着剤。

【請求項6】

請求項4記載の硬化物からなる粘着シート。

【請求項7】

請求項4記載の硬化物からなる微小構造体転写用スタンプ。

【請求項8】

少なくとも1つの突起構造を有する請求項7記載の微小構造体転写用スタンプ。

【請求項9】

請求項7または8記載の微小構造体転写用スタンプを備えた微小構造体転写装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物およびその硬化物に関し、さらに詳述すると、物体を移送するための仮固定材に好適に使用できる、紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物およびその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、スマートフォン、液晶ディスプレイ、車載部品等に代表されるようなエレクトロニクス機器には、高性能化のみならず、省スペース化、省エネルギー化も同時に求められている。そのような社会的要請に応じて搭載される電気電子部品も益々小型化・微細化しており、その組立工程も年々複雑化し、困難になっている。

【0003】

このような微細化した素子や部品を選択的かつ一度に移送可能な技術が近年開発され、注目を浴びている(非特許文献1)。

この技術は、マイクロ・トランスファー・プリンティング技術と呼ばれ、エラストマーの粘着力で微細な部品を一遍にピックアップし、より粘着力の強い所望の場所に移送させるという技術である。

【0004】

マイクロ・トランスファー・プリンティング材料としては、シリコーン粘着剤組成物を基材等にスピンコーティングやスクリーン印刷等により塗布した後に硬化させた粘着性物品が利用される。

【0005】

この用途に用いる粘着材料としてシリコーンエラストマーが知られており、加熱硬化型の無溶剤型シリコーン系粘着剤が多く提案されている(特許文献1～3)。

しかし、加熱硬化型の無溶剤シリコーン粘着剤を用いると、加熱硬化後に室温まで冷却

10

20

30

40

50

した時に硬化物が収縮してしまい、塗布パターンの寸法誤差が大きくなってしまうという問題がある。

【0006】

このような材料の収縮を抑えるため、紫外線照射により室温にて短時間で硬化可能なシリコン樹脂の開発も行われている（特許文献4）。

しかし、材料を所望のパターンに塗布後、次工程へ移動する際や時間の経過とともに材料が流動してしまい、硬化後に目的の形状を有する粘着性物品が得られないという課題があった。また、シリコン素材自体が有する粘着力を利用するものであるため粘着力が不十分であり、適用可能な素子や部品が限られるという課題があった。

そのため、紫外線照射により室温にて短時間で硬化可能であることに加え、優れた形状保持性と粘着力を有する紫外線硬化型粘着シリコン材料が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第5825738号公報

【特許文献2】特許第2631098号公報

【特許文献3】特許第5234064号公報

【特許文献4】特許第5989417号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】JOHN A. ROGERS、「Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastometric stamp」, nature materials, Nature Publishing Group, 平成17年12月11日、第6巻、p. 33-38

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、形状保持性および硬化性が良好で、仮固定材として優れた粘着性を有する硬化物を与える紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物およびその硬化物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】

【0010】

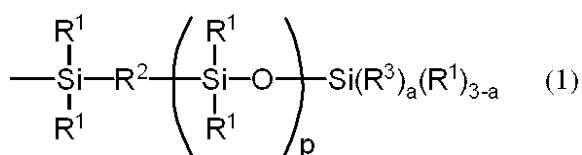
本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、特定の（メタ）アクリロイルオキシ含有基を有するオルガノポリシロキサン、シロキサン構造を含まない単官能（メタ）アクリレート化合物、所定のオルガノポリシロキサンレジン、およびチクソ性付与剤として微粉末シリカを用いることにより、所望の形状を保持しつつ紫外線照射により速やかに硬化し、かつ良好な粘着性を有する紫外線硬化型シリコン組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明は、

1. (A) 下記一般式(1)

【化1】



（式中、 R^1 は、互いに独立して炭素原子数1～20の一価炭化水素基を表し、 R^2 は、酸素原子または炭素原子数1～20のアルキレン基を表し、 R^3 は、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキルオキシ基、またはメタクリロイルオキシアルキルオキシ基を表し、 p は、 $0 \leq p \leq 10$ を満たす数を表

し、 a は、 $1 \leq a \leq 3$ を満たす数を表す。)

で示される基を 1 分子中に 2 個有するオルガノポリシロキサン：100 質量部、

(B) シロキサン構造を含まない単官能 (メタ) アクリレート化合物：1～500 質量部

、

(C) (a) $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位 (式中、 R^4 は、炭素原子数 1～10 の一価炭化水素基を表す。) と (b) $SiO_{4/2}$ 単位からなり、(a) 単位と (b) 単位とのモル比が 0.6

～1.2 の範囲にあるオルガノポリシロキサンレジン：1～5,000 質量部、

(D) 微粉末シリカ：1～100 質量部、および

(E) 光重合開始剤：0.01～20 質量部

を含有してなることを特徴とする紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物、

10

2. 23℃において、回転数 2rpm の粘度 A と回転数 10rpm の粘度 B との比 (チクソ比) が $A/B = 1.1 \sim 10$ である 1 の紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物、

3. 前記回転数 10rpm の粘度 B が、10～5,000 Pa・s の範囲である 1 または 2 の紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物、

4. 1～3 のいずれかの紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物の硬化物、

5. 4 の硬化物からなる粘着剤、

6. 4 の硬化物からなる粘着シート、

7. 4 の硬化物からなる微小構造体転写用スタンプ、

8. 少なくとも 1 つの突起構造を有する 7 の微小構造体転写用スタンプ、

9. 7 または 8 の微小構造体転写用スタンプを備えた微小構造体転写装置

20

を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の粘着性紫外線硬化型シリコーンゴム組成物は、塗布時の形状保持性および硬化性が良好で、かつその硬化物は仮固定材として優れた粘着性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】本発明の微小構造体転写用スタンプの一例を示す概略図である。

【図 2】本発明の微小構造体転写用スタンプの一例を示す概略図である。

【図 3】本発明の微小構造体転写用スタンプの製造方法の一例を示す概略図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係る紫外線硬化型シリコーン粘着剤組成物は、(A) 下記一般式 (1) で示される基を 1 分子中に 2 個有するオルガノポリシロキサン：100 質量部、

(B) シロキサン構造を含まない単官能 (メタ) アクリレート化合物：1～500 質量部

、

(C) (a) $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位 (式中、 R^4 は、炭素原子数 1～10 の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を表す。) と (b) $SiO_{4/2}$ 単位からなり、(a) 単位と (b) 単位とのモル比が 0.6

～1.2 の範囲にあるオルガノポリシロキサンレジン：1～5,000 質量部、

40

(D) 微粉末シリカ：1～100 質量部、および

(E) 光重合開始剤：0.01～20 質量部

を含有してなることを特徴とする。

【0015】

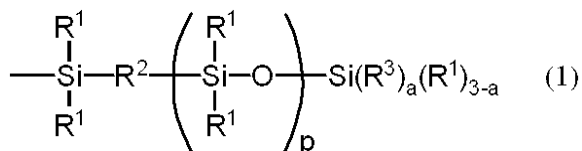
(A) オルガノポリシロキサン

本発明に使用される (A) 成分は、本組成物の架橋成分であり、下記一般式 (1) で示される基を 1 分子中に 2 個有し、主鎖が実質的にジオルガノシロキサン単位の繰返しからなるオルガノポリシロキサンである。

【0016】

50

【化 2】



【0017】

式(1)において、 R^1 は、互いに独立して炭素原子数1～20の一価炭化水素基、好ましくは、脂肪族不飽和基を除く、炭素原子数1～10、より好ましくは1～8の一価炭化水素基を表し、 R^2 は、酸素原子または炭素原子数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～5のアルキレン基を表し、 R^3 は、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキルオキシ基、またはメタクリロイルオキシアルキルオキシ基を表し、 p は、 $0 \leq p \leq 10$ を満たす数を表し、 a は、 $1 \leq a \leq 3$ を満たす数を表す。

10

【0018】

式(1)において、 R^1 の炭素原子数1～20の一価炭化水素基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ヘキシル、シクロヘキシル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -デシル基等のアルキル基；ビニル、アリル（2-プロペニル）、1-プロペニル、イソプロペニル、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル、トリル、キシリル、ナフチル基等のアリール基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル基等のアラルキル基などが挙げられる。

20

また、これら一価炭化水素基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部は、その他の置換基で置換されていてもよく、その具体例としては、クロロメチル、プロモエチル、トリフルオロプロピル、シアノエチル基等のハロゲン置換炭化水素基や、シアノ置換炭化水素基などが挙げられる。

これらの中でも、 R^1 としては、炭素原子数1～5のアルキル基、フェニル基が好ましく、メチル基、エチル基、フェニル基がより好ましい。

【0019】

また、 R^2 の炭素原子数1～20のアルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、イソブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デシレン基等が挙げられる。

30

これらの中でも、 R^2 としては、酸素原子、メチレン、エチレン、トリメチレン基が好ましく、酸素原子またはエチレン基がより好ましい。

【0020】

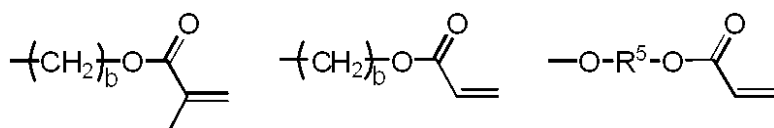
さらに、 R^3 のアクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキルオキシ基、またはメタクリロイルオキシアルキルオキシ基におけるアルキル（アルキレン）基の炭素数としては、特に限定されるものではないが、1～10が好ましく、1～5がより好ましい。これらアルキル基の具体例としては、上記 R^1 で例示した基のうち、炭素原子数1～10のものが挙げられる。

40

R^3 の具体例としては、下記式で示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0021】

【化 3】



（式中、 b は、 $1 \leq b \leq 4$ を満たす数を表し、 R^5 は、炭素原子数1～10のアルキレン

50

基を表す。)

【0022】

上記 p は、 $0 \leq p \leq 10$ を満たす数を表すが、0 または 1 が好ましく、 a は、 $1 \leq a \leq 3$ を満たす数を表すが、1 または 2 が好ましい。

【0023】

本発明で用いる (A) 成分のオルガノポリシロキサン分子中における上記一般式 (1) で示される基の結合位置は、分子鎖末端であっても、分子鎖非末端（すなわち、分子鎖途中または分子鎖側鎖）であっても、あるいはこれらの両方であってもよいが、柔軟性の面では末端のみに存在することが望ましい。

【0024】

(A) 成分のオルガノポリシロキサン分子中において、上記一般式 (1) で示される基以外のケイ素原子に結合した有機基は、例えば、上記 R^1 と同様の基が挙げられ、特に、脂肪族不飽和基を除く炭素数 1 ~ 12、好ましくは 1 ~ 10 の一価炭化水素基が好ましい。

これらの具体例としては、上記 R^1 で例示した基と同様のものが挙げられるが、合成の簡便さから、アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基が好ましく、メチル基、フェニル基、トリフロロプロピル基がより好ましい。

【0025】

また、(A) 成分の分子構造は、基本的に、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰返しからなる直鎖状または分岐鎖状（主鎖の一部に分岐を有する直鎖状を含む）であり、特に、分子鎖両末端が上記一般式 (1) で示される基で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンが好ましい。

(A) 成分は、これらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの重合体の 2 種以上の混合物であってもよい。

【0026】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンの 25℃における粘度は、組成物の作業性や硬化物の力学特性をより向上させることを考慮すると、10 ~ 100, 000 mPa・s が好ましく、10 ~ 50, 000 mPa・s がより好ましい。この粘度範囲は、通常、直鎖状オルガノポリシロキサンの場合、数平均重合度で、約 10 ~ 2, 000、好ましくは約 50 ~ 1, 100 程度に相当するものである。なお、本発明において、粘度は回転粘度計（例えば、BL型、BH型、BS型、コーンプレート型、レオメーター等）により測定できる（以下、同様）。

本発明において、重合度（または分子量）は、例えば、トルエン等を展開溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析におけるポリスチレン換算の数平均重合度（または数平均分子量）として求めることができる（以下、同様）。

【0027】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンの具体例としては、下記 (2) ~ (4) で示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

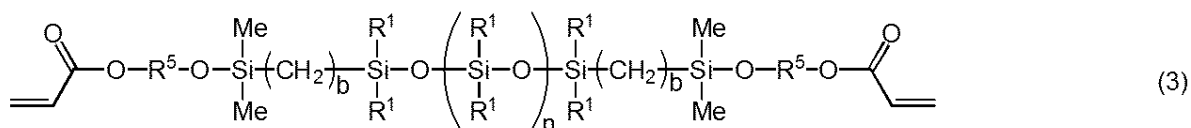
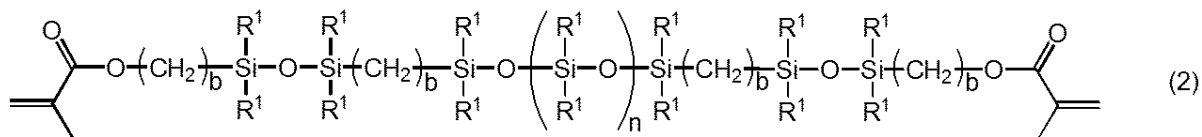
【0028】

10

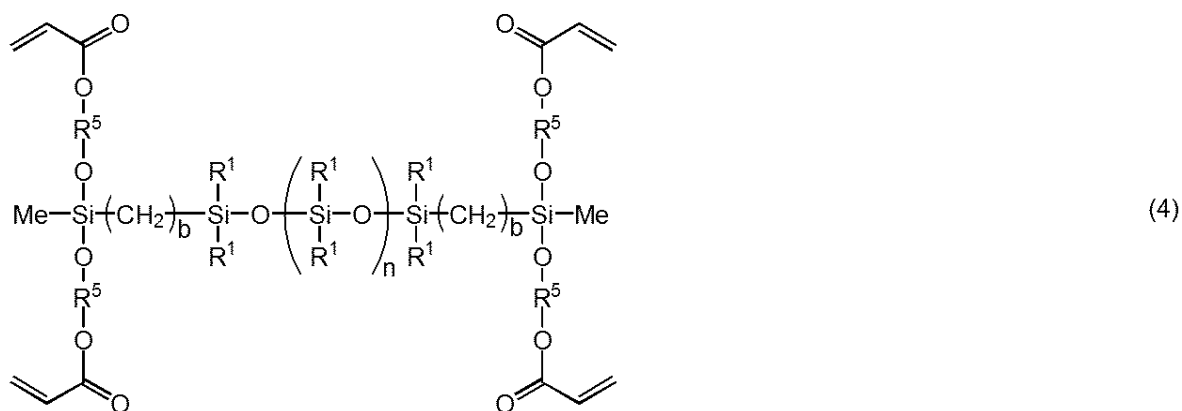
20

30

【化 4】



10



20

(式中、 R^1 、 R^5 、および b は、上記と同じ意味を表し、 n は、上記オルガノポリシロキサン粘度を上記値とする数であるが、1～800が好ましく、50～600がより好ましい。)

【0029】

このようなオルガノポリシロキサンは、公知の方法で製造することができる。例えば、上記式(2)で表されるポリシロキサンは、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体とクロロジメチルシランとのヒドロシリル化反応物に2-ヒドロキシエチルアクリレートとを反応させて得ることができる。

30

上記式(3)で表されるオルガノポリシロキサンは、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体と3-(1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサニル)プロピルメタクリレート(CAS No. 96474-12-3)とのヒドロシリル化反応物として得られる。

上記式(4)で表されるオルガノポリシロキサンは、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体とジクロロメチルシランとのヒドロシリル化反応物に2-ヒドロキシエチルアクリレートとを反応させて得ることができる。

。

【0030】

40

(B) シロキサン構造を含まない単官能(メタ)アクリレート化合物

シロキサン構造を含まない単官能(メタ)アクリレート化合物(B)の具体例としては、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

これらの中でも、特にイソボルニルアクリレートが好ましい。

【0031】

50

本発明において、上記（Ｂ）成分の単官能（メタ）アクリレート化合物の添加量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、１～５００質量部の範囲である。（Ｂ）成分の添加量が（Ａ）成分１００質量部に対して１質量部未満であると、組成物の硬化性、硬化物の強度や粘着性が不足する。一方、（Ｂ）成分の添加量を増やすことにより組成物全体の粘度を調整することができるが、添加量が（Ａ）成分１００質量部に対して５００質量部を超えると、硬化物の硬度が必要以上に高くなり、所望の粘着性が得られなくなる。

特に、（Ｂ）成分の添加量は、（Ａ）成分１００質量部に対し、１０～２００質量部が好ましい。

【００３２】

（Ｃ）オルガノポリシロキサンレジン

10

（Ｃ）成分は、硬化物に粘着性を付与する成分であり、（ａ） $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位（式中、 R^4 は、炭素原子数１～１０の一価炭化水素基である）と（ｂ） $SiO_{4/2}$ 単位からなり、（ａ）単位と（ｂ）単位のモル比が０．６～１．２：１の範囲にあるオルガノポリシロキサンレジンである。

R^4 における炭素原子数１～１０の一価炭化水素基の具体例としては、上記 R^1 で例示した基のうち、炭素原子数１～１０のものが挙げられるが、中でもメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル基等の炭素原子数２～６のアルキル基；フェニル、トリル基等の炭素原子数６～１０のアリール基、ベンジル基等の炭素原子数７～１０のアラルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素原子数２～６のアルケニル基などが好ましい。

なお、上記 R^4 の一価炭化水素基も、 R^1 と同様に、炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が、上述したその他の置換基で置換されていてもよい。

20

【００３３】

本発明の（Ｃ）成分では、（ａ） $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位（Ｍ単位）と（ｂ） $SiO_{4/2}$ 単位（Ｑ単位）のモル比がＭ単位：Ｑ単位＝０．６～１．２：１であるが、Ｍ単位のモル比が０．６未満になると、硬化物の粘着力やタック性が低下することがあり、１．２を超えると、硬化物の粘着力や保持力が低下することがある。

硬化物の粘着力、保持力およびタック性をより適切な範囲とすることを考慮すると、Ｍ単位とＱ単位のモル比は、Ｍ単位：Ｑ単位＝０．７～１．２：１が好ましい。

【００３４】

（Ｃ）成分のオルガノポリシロキサンレジンの添加量は、上記（Ａ）成分１００質量部に対して１～５，０００質量部の範囲であるが、１０～１，０００質量部が好ましく、１００～５００質量部がより好ましい。

30

【００３５】

（Ｄ）微粉末シリカ

（Ｄ）成分は、主に組成物にチクソ性を付与する成分であり、ヒュームドシリカ（乾式シリカ）や沈殿シリカ（湿式シリカ）が挙げられるが、ヒュームドシリカ（乾式シリカ）が好ましい。また、（Ｄ）成分を配合することで硬化物の硬度を高め、部品等を送送する際の位置ずれを抑制する効果もある。

（Ｄ）成分の比表面積は、特に限定されるものではないが、 $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $100 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、組成物のチクソ性が不十分となる場合があり、また $400 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、組成物の粘度が過剰に高くなり、作業性が悪くなる場合がある。なお、比表面積は、ＢＥＴ法による測定値である。

40

この（Ｄ）成分の微粉末シリカは、１種単独で用いても、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

【００３６】

これら微粉末シリカは、そのまま用いても構わないが、表面疎水化処理剤で処理したものを用いてもよい。

この場合、予め表面処理剤で処理した微粉末シリカを用いても、微粉末シリカの混練時に表面処理剤を添加し、混練と表面処理を同時に行ってもよい。

50

これら表面処理剤は、アルキルアルコキシシラン、アルキルクロロシラン、アルキルシラザン、シランカップリング剤等が挙げられ、これらは、1種単独で用いても、2種以上を同時に、または異なるタイミングで用いてもよい。

【0037】

本発明の組成物において、(D)成分の添加量は、上記(A)成分100質量部に対して1～100質量部の範囲であるが、5～80質量部が好ましく、10～50質量部がより好ましい。

(D)成分の添加量が1質量部未満では十分なチクソ性が発現せず、形状保持性に劣る。添加量が100質量部を超えると、組成物の粘度が高くなり過ぎ、著しく作業性が悪くなる。

【0038】

(E)光重合開始剤

本発明で使用可能な光重合開始剤の具体例としては、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(BASF製Irgacure 651)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(BASF製Irgacure 184)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(BASF製Irgacure 1173)、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン(BASF製Irgacure 127)、フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル(BASF製Irgacure MBF)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(BASF製Irgacure 907)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン(BASF製Irgacure 369)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシサイド(BASF製Irgacure 819)、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシサイド(BASF製Irgacure TPO)等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、(A)成分との相溶性の観点から、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(BASF製Irgacure 1173)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシサイド(BASF製Irgacure 819)、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシサイド(BASF製Irgacure TPO)が好ましい。

【0039】

光重合開始剤の添加量は、(A)100質量部に対して、0.01～20質量部の範囲である。0.01質量部未満であると硬化性が不足し、20質量部を超える量で添加した場合は深部硬化性が悪化する。

【0040】

なお、本発明の組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、色材(顔料または染料)、シランカップリング剤、接着助剤、重合禁止剤、酸化防止剤、耐光性安定剤である紫外線吸収剤、光安定化剤等の添加剤を配合することができる。

また、本発明の組成物はその他の樹脂組成物と適宜混合して使用することもできる。

【0041】

本発明の紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物は、上記(A)～(E)成分、並びに必要なに応じてその他の成分を、任意の順序で混合し、攪拌等して得ることができる。攪拌等の操作に用いる装置は特に限定されないが、播潰機、3本ロール、ボールミル、プラネタリーミキサー等を用いることができる。また、これら装置を適宜組み合わせてもよい。

【0042】

本発明の紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物は、23℃で回転数2rpmの粘度Aと回転数10rpmの粘度Bとの比(チクソ比)がA/B=1.1～10の範囲であること

10

20

30

40

50

が好ましく、1.5～8.0がより好ましく、1.8～7.0がより一層好ましく、2.0～6.5がさらに好ましい。チクソ比が1.1未満であると組成物を基板等に塗布した後に流動してしまい、紫外線照射後に目的の形状の硬化物を得ることが困難となる場合がある。チクソ比が10を超えると作業性が著しく悪くなる場合がある。

【0043】

本発明の紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物の粘度は、塗布時の形状保持性と作業性の観点から、回転粘度計を用いて23℃で測定した回転数10rpmにおける粘度が10～5,000Pa・sの範囲であることが好ましく、50～3,000Pa・sがより好ましく、100～1,500Pa・sがより一層好ましい。10Pa・s未満であると組成物が流動し易くなる場合があり、5,000Pa・sを超えると作業性が著しく悪くなる場合がある。

10

【0044】

本発明の粘着性紫外線硬化性シリコン組成物は、紫外線を照射することにより速やかに硬化する。

この場合、照射する紫外線の光源としては、例えば、UVLEDランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハイドランプ、カーボンアークランプ、キセノンランプ等が挙げられる。

紫外線の照射量（積算光量）は、例えば、本発明の組成物を2.0mm程度の厚みに成形したシートに対して、好ましくは1～10,000mJ/cm²であり、より好ましくは10～6,000mJ/cm²である。すなわち、照度100mW/cm²の紫外線を用いた場合、0.01～100秒程度紫外線を照射すればよい。

20

本発明において、紫外線照射によって得られた硬化物の粘着力は、特に限定されるものではないが、移送物の剥離性と保持性とのバランスを考慮すると、0.01～100MPaが好ましく、0.02～50MPaがより好ましい。

【0045】

また、本発明の紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物は、各種基材に塗布して紫外線硬化させることにより、シートやフィルム状等の粘着性物品として利用することができる。

基材としては、プラスチックフィルム、ガラス、金属等、特に制限なく使用できる。

プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム、トリアセチルセルロースフィルム等が挙げられる。

30

ガラスについても、厚みや種類などについて特に制限はなく、化学強化処理などをしたものでもよい。

なお、基材と粘着剤層の密着性を向上させるために、基材に予めプライマー処理、プラズマ処理等を施したものをを用いてもよい。

【0046】

塗工方法は、例えば、スピンコーター、コンマコーター、リップコーター、ロールコーター、ダイコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、キスコーター、グラビアコーター、スクリーン塗工、浸漬塗工、キャスト塗工等の公知の塗工方法から適宜選択して用いることができる。

40

【0047】

本発明の紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物は、無溶剤型であるため、硬化物の作製方法としては、型を用いたポットティングも可能である。

ポットティングにおける型へ流し込む際に気泡を巻き込むことがあるが、減圧により脱泡することができる。型としては、例えば、シリコンウエハー上にフォトレジストにより所望の凹凸をつけたレジスト型を用いることができる。

硬化後、型から硬化物を取り出したい場合には、組成物を流し込む前に容器に離型剤処理を施す方が好ましい。離型剤としてはフッ素系、シリコン系等のものが使用可能であ

50

る。

【0048】

なお、本発明の紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物は、通常、そのまま使用するが、ハンドリング性、基材への塗布性などの改善が必要な場合には、本発明の特性を損なわない範囲において有機溶剤により希釈してから使用することも許容される。

【0049】

図1、2に示されるように、本発明の紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物の硬化物は、微小な素子や部品等を移送するための微小構造体転写用スタンプ100、101として利用することができる。

【0050】

微小構造体としては、例えば、LED素子、ドライバーIC、抵抗、コイル、キャパシタ、受光素子などの各種電子デバイスを用いることができるが、微小構造体は電気回路素子に限るものではなく、本発明の微小構造体転写用スタンプにより移送が可能な大きさおよび重量の構造体であればよい。本発明の微小構造体転写用スタンプにより、特にマイクロメートルスケールの微小な素子や部品等の移送工程における生産性を向上させることができる。

【0051】

図1において、微小構造体転写用スタンプ100は、基材200上に本発明の紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物の硬化物層300を有して構成されている。この場合、硬化物層300の大きさは、基材200に収まる大きさであればよく、全く同じ大きさでもよい。

基材200の材質には特に制限はなく、その具体例としては、プラスチックフィルム、ガラス、合成石英、金属等が挙げられる。厚みや種類などについても特に制限はなく、化学強化処理などをしたものでもよい。なお、基材と粘着剤層の密着性を向上させるために、基材に予めプライマー処理、プラズマ処理等を施したものを用いてもよい。微小構造体移送時の位置ずれを抑制し、移送精度を高めるためには、平坦度の高い合成石英を使用することが好ましい。

【0052】

基材200上の硬化物300を作製する方法にも特に制限はなく、例えば、基材200上に未硬化の紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物を直接塗布して硬化させる方法と、基材200上に紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物のシート状硬化物を貼り合わせる方法のいずれでもよい。

基材200上に紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物を直接塗布して硬化させる方法では、基材200上へシリコン粘着剤組成物を塗布後、紫外線照射により硬化することで微小構造体転写用スタンプ100を得ることができる。

塗布方法としては、例えば、スピンコーター、コンマコーター、リップコーター、ロールコーター、ダイコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、キスコーター、グラビアコーター、スクリーン塗工、浸漬塗工、キャスト塗工等の公知の塗工方法から適宜選択して用いることができる。

また、これらの方法でシリコン粘着剤組成物を基材に塗布後、プレス成型やコンプレッション成型等を行いながら紫外線照射により硬化させることで、平坦性の高い微小構造体転写用スタンプ100を得ることもできる。

【0053】

基材200上に紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物のシート状硬化物を貼り合わせる方法では、材料をシート状に成型後、基材200に貼り合わせることで微小構造体転写用スタンプ100を得ることができる。

紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物をシート状に成型する方法としては、例えば、ロール成型、プレス成型、トランスファー成型、コンプレッション成型等の成型方法から適宜選択して用いることができる。シート状硬化物は、ホコリ等の付着防止や硬化時の酸素阻害抑制のために、プラスチックフィルムに挟み込む形で成型することが好ましい。また

10

20

30

40

50

、得られたシート状硬化物が所望よりも大きい場合、所望の大きさにカットすることも可能である。

また、シート状硬化物と基材 200 との密着性を上げるため、これらのいずれか、または両方の貼り合せ面にプラズマ処理、エキシマ処理、化学処理等を施してもよい。さらに、貼り合せ強度を向上させるために、粘着剤・接着剤等を使用してもよい。粘着剤・接着剤の具体例としては、シリコン系、アクリル系、エポキシ系等のものが使用可能である。

貼り合せ方法としては、ロール貼り合せや真空プレス等を用いることができる。

【0054】

微小構造体転写用スタンプ 100 中のシリコン粘着剤硬化物層 300 の厚さは、成型性や平坦性の観点から $1\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{cm}$ であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m} \sim 5\ \text{mm}$ であることがより好ましい。

【0055】

一方、図 2 において、微小構造体転写用スタンプ 101 は、基材 201 上に本発明の紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物の硬化物層 310 を有して構成される。基材 201 としては、基材 200 と同様のものを使用できる。シリコン粘着剤硬化物層 310 は、表面に突起構造 311 を有している。また、突起構造 311 の下部には、ベース層 312 が設けられていてもよい。

基材 201 上に硬化物層 310 を作製する方法に特に制限はなく、例えば、基材 201 上にモールド成型等により直接硬化物層 310 を成型する方法と、基材 201 上に突起構造 311 を有するシート状硬化物を貼り合せる方法が挙げられる。

【0056】

基材 201 上にモールド成型により直接シリコン粘着剤硬化物層 310 を成型する方法では、図 3 に示されるように、基材 201 と型 401 の間に本発明のシリコン粘着剤組成物を満たし、紫外線照射により硬化させた後、型 401 を脱型することで微小構造体転写用スタンプ 101 を得ることができる。

型 401 としては、例えば、シリコンウエハーや石英基板上にフォトリソットにより所望の凹凸をつけたレジスト型、紫外線硬化型樹脂にパターン露光して凹凸をつけた樹脂型等を用いることができる。樹脂型の場合、基材として各種プラスチックフィルムを用いることができる。

基材 201 と型 401 の間にシリコン粘着剤組成物を満たす方法としては、基材 201 と型 401 のいずれか、もしくは両方にシリコン粘着剤組成物を塗布してから貼り合せる方法が挙げられる。塗布方法や貼り合せ方法は上述の方法を用いることができる。塗布時に型 401 に微小な気泡が残る可能性があるが、真空貼り合せや減圧による脱泡により解決できる。

これらの方法でシリコン粘着剤組成物を基材に塗布後、プレス成型、コンプレッション成型、ロールプレス成型等を行いながら紫外線照射により硬化させることで、微小構造体転写用スタンプ 101 を得ることができる。

【0057】

基材 201 上に突起構造 311 を有するシリコン粘着剤シート状硬化物を貼り合せる方法では、シリコン粘着剤組成物を、突起構造 311 を有するシート状硬化物に成型後、基材 201 に貼り合せることで、微小構造体転写用スタンプ 101 を得ることができる。

紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物を突起構造 311 を有するシート状硬化物に成型する方法としては、型 401 と同様な凹凸を有する型を用いたロール成形、プレス成型、トランスファー成型、コンプレッション成型等の成型方法から適宜選択して用いることができる。

シート状硬化物は、ホコリ等の付着防止や硬化時の酸素阻害抑制のために、プラスチックフィルム等に挟み込んで成型することが好ましい。また、得られたシート状硬化物が所望よりも大きい場合、所望の大きさにカットすることも可能である。

さらに、シート状硬化物と基材201との密着性を上げるため、これらの貼り合せ面にプラズマ処理、エキシマ処理、化学処理等を施してもよい。また、貼り合せ強度を向上させるために、上述した各種粘着剤・接着剤等を使用してもよい。

貼り合せ方法としては、ロール貼り合せや真空プレス等を用いることができる。

【0058】

突起構造311の大きさや配列は、移送対象の微小構造体の大きさや所望の配置に合わせて設計可能である。

突起構造311の上面は平坦であり、また、その面形状に制限はなく、円形、楕円形、四角形等が挙げられる。四角形等の場合、エッジに丸みをつけても問題ない。突起構造311の上面の幅は、0.1 μm ～1 cmが好ましく、1 μm ～1 mmがより好ましい。

10

また、突起構造311の側面の形態にも制限はなく、垂直面、斜面等を問わない。

突起構造311の高さは、0.1 μm ～1 cmが好ましく、1 μm ～1 mmがより好ましい。

空間を隔てて隣り合う突起構造311同士のピッチ距離は、0.1 μm ～10 cmが好ましく、1 μm ～1 mmがより好ましい。

また、ベース層312の厚さは、0.1 μm ～1 cmが好ましく、1 μm ～5 mmがより好ましい。

【0059】

以上のような微小構造体転写用スタンプは、装置へ取り付けて微小構造体転写装置として利用できる。装置への取り付け方法に制限はないが、真空チャック、粘着剤シート等が挙げられる。微小構造体転写装置は、素子等の微小構造体を微小構造体転写用スタンプの粘着性によりピックアップし、所望の位置へ移動後、リリースすることで、微小構造体の移送を達成することが可能である。

20

【実施例】

【0060】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

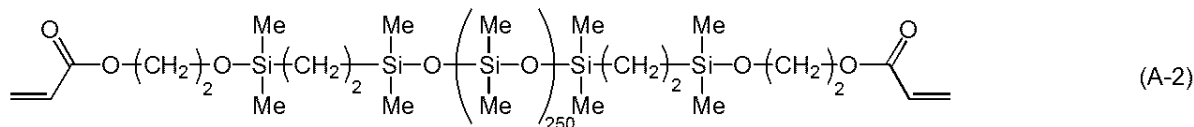
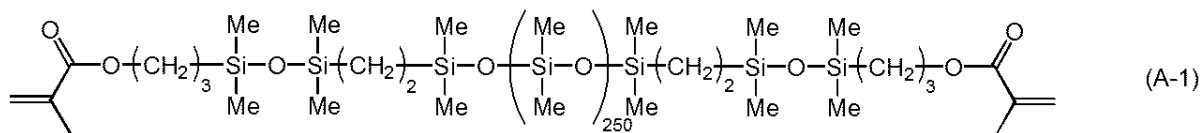
なお、実施例で使用した各成分の化合物は以下のとおりである。

(A) 成分

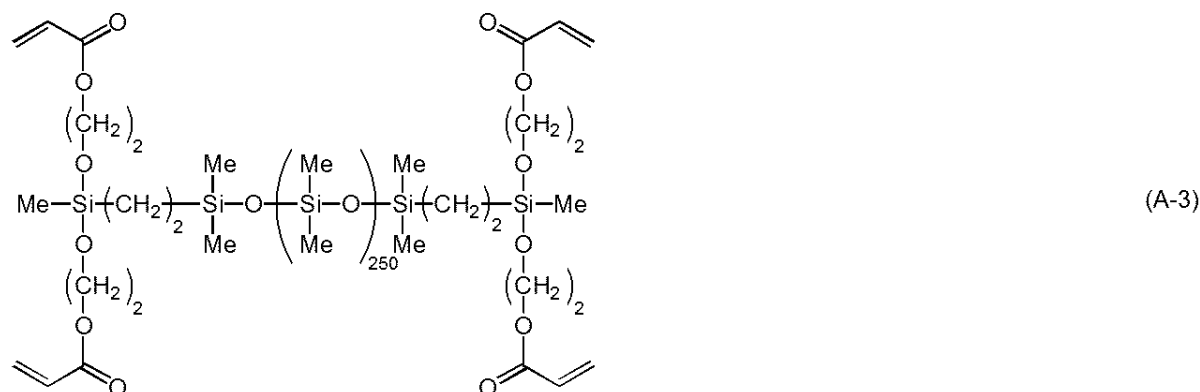
【0061】

30

【化 5】



10



20

【0062】

(B) 成分

(B-1)

イソボルニルアクリレート（共栄社化学（株）製ライトアクリレート I B-X A）

【0063】

(C) 成分

(C-1) $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位および SiO_2 単位を含有し、 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2} \text{ 単位}) / (\text{SiO}_2 \text{ 単位})$ のモル比が 0.85 であるオルガノポリシロキサンレジン（数平均分子量 3,500）の 60 質量%トルエン溶液

30

(D) 成分

(D-1) 乾式シリカ（（株）トクヤマ製レオロシール DM-30S、比表面積 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ）

(E) 成分

(E-1) 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（BASF ジャパン（株）製 Irgacure 1173）

【0064】

[実施例 1~3]

上記 (A) ~ (E) 成分を表 1 の組成で混合し、減圧下にて 100°C でトルエンを留去し、表 1 記載の各シリコン組成物を調製した。なお、表 1 における組成物の粘度は回転粘度計を用いて 23°C で測定した回転数 10 rpm での値であり、チクソ比は 23°C での回転数 2 rpm の粘度 A と回転数 10 rpm の粘度 B との比 A/B より算出した。

40

調製したシリコン組成物を、アイグラフィック（株）製アイ UV 電子制御装置（型式 UB X 0601-01）を用い、窒素雰囲気下、室温（ 25°C ）で、波長 365 nm の紫外光での照射量が $4,000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように紫外線を照射し、硬化させた。硬化物の硬度は日本ゴム協会標準規格 S R I S O 101 に準じて測定した。

硬化物の粘着性は、（株）島津製作所製小型卓上試験機 E Z-S X により測定した。具体的には、 1 mm 厚の硬化物に 1 mm 角 SUS 製プローブを 1 MPa で 15 秒間押し付けた後、 $200 \text{ mm}/\text{min}$ の速度で引っ張った際にかかる負荷を測定した値である。

50

【0065】

【表1】

		実施例		
		1	2	3
組成 (質量部)	A-1	100		
	A-2		100	
	A-3			100
	B-1	25	19	25
	C-1	125	194	125
	D-1	18	16	38
	E-1	3	5	3
組成物の物性	粘度(Pa・s)	120	450	1200
	チクソ比	3.0	2.0	6.0
硬化物の物性	硬度(Type A)	24	24	54
	粘着力(MPa)	1.6	2.3	1.5

10

【0066】

20

表1に示されるように、実施例1～3で調製した紫外線硬化型シリコン粘着剤組成物は、適度な粘度とチクソ性を有しており、良好な形状保持性を有している。さらにその硬化物は、優れた粘着性を有しており、素子等の微小物体を移送するための仮固定材として有用であることがわかる。

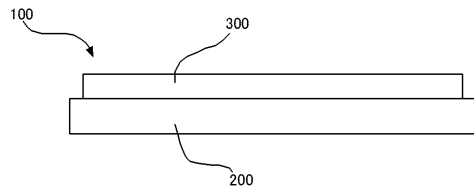
【符号の説明】

【0067】

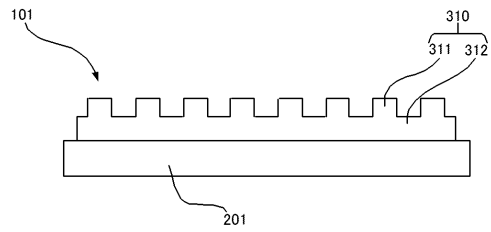
- 100, 101 微小構造体転写用スタンプ
 200, 201 基材
 300, 310 硬化物層
 311 突起構造
 312 ベース層
 401 型

30

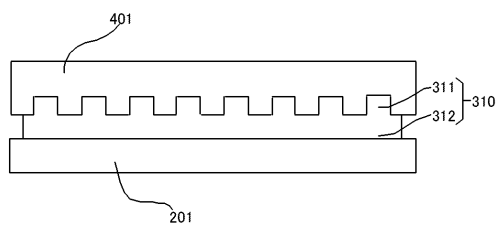
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/02 (2006.01) H 0 1 L 21/02 Z

(72)発明者 朝倉 愛里
群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 高崎 久子

(56)参考文献 国際公開第2018/225430 (WO, A1)
中国特許出願公開第106497505 (CN, A)
特表2017-524250 (JP, A)
特開2008-031307 (JP, A)
特開2016-190979 (JP, A)
MATTHEW A. MEITL et al., "Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp", Nature Materials, 2006年, Vol.5, No.1, p.33-38, DOI: 10.1038/nmat1532, URL, <https://www.researchgate.net/publication/232786323>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 J
B 3 2 B
C 0 8 F 2 9 0 / 0 6
C 0 8 F 2 / 5 0
C 0 8 K 5 / 1 0 1
C 0 8 L 8 3 / 0 4 ; 8 3 / 0 7
H 0 1 L 2 1
H 0 1 L 2 3

J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)