

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7366552号

(P7366552)

(45)発行日 令和5年10月23日(2023.10.23)

(24)登録日 令和5年10月13日(2023.10.13)

(51)国際特許分類

F I

G 0 9 F 9/30 (2006.01)

G 0 9 F 9/30 3 6 0

C 0 9 J 4/02 (2006.01)

C 0 9 J 4/02

C 0 9 J 7/38 (2018.01)

C 0 9 J 7/38

C 0 9 J 11/06 (2006.01)

C 0 9 J 11/06

C 0 9 J 133/00 (2006.01)

C 0 9 J 133/00

請求項の数 18 (全45頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-19411(P2019-19411)
 (22)出願日 平成31年2月6日(2019.2.6)
 (65)公開番号 特開2020-126182(P2020-126182
 A)
 (43)公開日 令和2年8月20日(2020.8.20)
 審査請求日 令和4年1月25日(2022.1.25)

(73)特許権者 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
 (74)代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74)代理人 100110663
 弁理士 杉山 共永
 (74)代理人 100194423
 弁理士 植竹 友紀子
 (74)代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁
 (72)発明者 長田 潤枝
 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
 (72)発明者 外山 雄祐

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粘着剤層付き反射防止フィルム、自発光型表示装置およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

粘着剤層付き反射防止フィルムを有する自発光型表示装置であって、
 前記粘着剤層付き反射防止フィルムは、反射防止フィルムの少なくとも一方の面に粘着剤層を有し、

前記反射防止フィルムは、視認側のパネル上に、粘着剤層を介して積層されており、視認側のパネル上に存在する層が、前記粘着剤層、前記反射防止フィルムおよび必要に応じて配置される透明基板のみであり、

前記粘着剤層は、ベースポリマーとしてのアクリル系ポリマーと、イソシアネート系架橋剤と、光硬化剤としての多官能(メタ)アクリレートと、を含有し、

粘着剤層は、無アルカリガラスに対する速度300mm/分での90度剥離に基づく初期接着力が5N/25mm以下であり、無アルカリガラスに対する速度300mm/分での90度剥離に基づく光硬化後の接着力が、5N/25mm以上である、装置。

【請求項2】

粘着剤層付き反射防止フィルムを有する自発光型表示装置であって、
 前記粘着剤層付き反射防止フィルムは、反射防止フィルムの少なくとも一方の面に粘着剤層を有し、

前記反射防止フィルムは、視認側のパネル上に、粘着剤層を介して積層されており、視認側のパネル上に存在する層が、前記粘着剤層、前記反射防止フィルムおよび必要に応じて配置される透明基板のみであり、

前記粘着剤層は、ベースポリマーとしてのアクリル系ポリマーと、イソシアネート系架橋剤と、を含有し、

粘着剤層は、無アルカリガラスに対する速度 300 mm / 分 での 90° 剥離に基づく初期接着力が $5 \text{ N / } 25 \text{ mm}$ 以下であり、無アルカリガラスに対する速度 300 mm / 分 での 90° 剥離に基づく $60 \sim 24$ 時間後の接着力が $5 \text{ N / } 25 \text{ mm}$ 以上である、装置。

【請求項 3】

前記粘着剤層の 380 nm から 780 nm の光線透過率が $20 \sim 85 \%$ である、請求項 1 または 2 に記載の装置。

【請求項 4】

前記反射防止フィルムおよび粘着剤層の少なくとも一つは、紫外線吸収剤を含み、前記粘着剤層の 380 nm の光線透過率が 70% 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 5】

前記粘着剤層は、前記ベースポリマー、前記イソシアネート系架橋剤、前記光硬化剤、 380 nm の波長におけるモル吸光係数が $15 [\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ 以上である光重合開始剤、および必要に応じて増感剤を含む粘着剤組成物から形成された層である、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 6】

前記粘着剤層は、 380 nm 以上 450 nm 以下の波長範囲のエネルギー活性線の照射により硬化し得る、請求項 5 に記載の装置。

【請求項 7】

前記光重合開始剤は、オキシム系化合物、メタロセン系化合物、アシルホスフィン系化合物、およびアミノアセトフェノン化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項 5 または 6 に記載の装置。

【請求項 8】

前記アクリル系ポリマーは、モノマー成分としてヒドロキシ基含有モノマーおよび窒素含有モノマーを含有する、請求項 1 および 5 ～ 7 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 9】

前記粘着剤組成物は、前記ベースポリマー 100 重量部に対して、前記光硬化剤を $1 \sim 50$ 重量部、前記光重合開始剤を $0.01 \sim 3$ 重量部、および前記増感剤を $0 \sim 10$ 重量部含む、請求項 5 ～ 8 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 10】

前記粘着剤層は、前記ベースポリマー、前記イソシアネート系架橋剤および、シロキサン骨格を有するシリコンオリゴマーを含む、請求項 2 に記載の装置。

【請求項 11】

前記粘着剤層は、前記ベースポリマー 100 重量部に対して、前記シリコンオリゴマーを $1 \sim 20$ 重量部含み、

前記シリコンオリゴマーは、 T_g が -70 以上 30 以下であり、側鎖のシリコン官能基当量が $1000 \sim 20000 \text{ g / mol}$ であり、重量平均分子量 M_w が 10000 以上 300000 以下である、請求項 10 に記載の装置。

【請求項 12】

前記シリコンオリゴマーは、モノマー成分として、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマー、およびホモポリマーのガラス転移温度が -70 以上 180 以下のモノマーを含み、

前記ベースポリマーは、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 80 重量%以上、およびカルボキシ基含有モノマーおよび窒素含有モノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種の極性モノマーを $0 \sim 20$ 重量%、含む、請求項 10 または 11 に記載の装置。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記ベースポリマーのモノマー成分として、
ホモポリマーのガラス転移温度が -60 以上 0 以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルを 80 重量％以上、および
カルボキシル基含有モノマーおよび窒素含有モノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種の極性モノマーを $0 \sim 20$ 重量％、
含む、請求項 10 ～ 12 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 14】

前記反射防止フィルムは、透明樹脂フィルムの少なくとも一方の面に反射防止層を有する、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 15】

前記自発光型表示装置は、有機 EL 表示装置およびマイクロ LED から選択される、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 16】

請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の装置の製造方法であって、
パネル上に前記粘着剤層を介して粘着剤層付き反射防止フィルムを配置し、前記粘着剤層の接着力増加処理をすることを含む、方法。

【請求項 17】

前記装置は、請求項 1 および 5 ～ 9 のいずれか一項に記載の装置であり、
前記粘着剤層の接着力増加処理は、前記粘着剤層に 380 nm 以上 450 nm 以下の波長範囲のエネルギー活性線を照射して前記粘着剤層を光硬化させることを含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記装置は、請求項 2 および 10 ～ 13 のいずれか一項に記載の装置であり
前記粘着剤層の接着力増加処理は、前記粘着剤層を $20 \sim 80$ で $1 \sim 48$ 時間熱処理することを含む、請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着剤層付き反射防止フィルム、これを含む自発光型表示装置および自発光型表示装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）表示装置のような自発光型表示装置は、液晶表示装置と比較して視認性が高い、視野角依存性が少ない、応答速度が速いことなどの表示性能の利点を有する。

有機 EL 表示装置は、通常、陽極、発光層を含む有機 EL 層及び陰極が順に積層された有機 EL 素子を有する。有機 EL 素子の電極（陽極または陰極）には、ITO などの高屈折率の透明導電性材料や反射率の高い金属材料などが用いられるため、外光が電極によって反射し、コントラスト低下や内部反射による映り込みの問題が生じ、有機 EL 表示装置の表示性能が悪化してしまう場合がある。

【0003】

外光反射による悪影響を抑えるため、有機 EL 表示装置の視認側に、偏光板と、 $\lambda/4$ 板のような円偏光板とを配置する提案がなされている（例えば、特許文献 1）。しかし、円偏光板を用いると、偏光板による吸収のために光の利用効率が悪く、輝度が低くなってしまう。所望の輝度を得るために有機 EL 素子の発光強度を高めると、消費電力が増加すると共に、有機 EL 素子の短寿命化につながる。また、高価な円偏光板を用いるため、製造コストが高くなるという問題もある。

円偏光板の代替として、カラーフィルタに反射防止層を組み込む方法（特許文献 2）、光散乱層を含む透明樹脂フィルムをパネル上に用いる方法（特許文献 3）等が提案されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

このような円偏光板、反射防止層付きカラーフィルタ、光散乱フィルム等の光学フィルムは通常粘着剤を用いてパネルに貼着される。粘着剤によるパネルへの貼り合わせ時には気泡の混入や貼り位置のずれ等の貼り合わせ不良が生じる場合がある。貼り合わせ不良が生じた場合には、光学フィルムがパネルより剥離除去され、パネルが再利用されることが望まれる。このため、粘着剤には、貼付から一定時間が経過した後にパネルから糊残りなく容易に剥がすことができる再剥離性（リワーク性）が求められるが、有機EL表示装置のパネル上には通常、バリア層等の脆弱層が存在するため、リワークが困難であるという問題がある。近年のパネルの薄型化や大型化のトレンドにより、パネルの再活要望が高くなっている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 文献 】特開 2 0 0 3 - 3 3 2 0 6 8 号

特開 2 0 1 8 - 1 1 2 7 1 5 号

特開 2 0 0 9 - 7 0 8 1 5 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

自発光型表示装置への適用が可能で、新規な構成を有する粘着剤層付き反射防止フィルムを提供する。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、下記の実施形態を含む。

【 0 0 0 8 】

[1]

粘着剤層付き反射防止フィルムであって、
反射防止フィルムの少なくとも一方の面に粘着剤層を有し、
粘着剤層は、無アルカリガラスに対する速度 3 0 0 m m / 分での 9 0 度剥離に基づく初期接着力が 5 N / 2 5 m m 以下である、フィルム。

30

[2]

自発光型表示装置に用いられる、[1]に記載のフィルム。

[3]

前記粘着剤層の 3 8 0 n m から 7 8 0 n m の光線透過率が 2 0 ~ 8 5 % である、[1]または[2]に記載のフィルム。

[4]

前記粘着剤層は、ベースポリマーとして、アクリル系ポリマーを含有する、[1] ~ [3]のいずれかに記載のフィルム。

[5]

前記反射防止フィルムおよび粘着剤層の少なくとも一つは、紫外線吸収剤を含み、前記粘着剤層の 3 8 0 n m の光線透過率が 7 0 % 以下である、[1] ~ [4]のいずれかに記載のフィルム。

40

[6]

前記粘着剤層は、ベースポリマー、光硬化剤、3 8 0 n m の波長におけるモル吸光係数が $1.5 [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$ 以上である光重合開始剤、および必要に応じて増感剤を含む粘着剤組成物から形成された層である、[1] ~ [5]のいずれかに記載のフィルム。

[7]

前記粘着剤層は、3 8 0 n m 以上 4 5 0 n m 以下の波長範囲のエネルギー活性線の照射により硬化し得る、[6]に記載のフィルム。

[8]

50

前記粘着剤層は、無アルカリガラスに対する速度300mm/分での90度剥離に基づく光硬化後の接着力が、5N/25mm以上である、[6]または[7]に記載のフィルム。

[9]

前記ベースポリマーは、アクリル系ポリマーを含有し、

前記光硬化剤は、多官能(メタ)アクリレートを含有し、

前記光重合開始剤は、オキシム系化合物、メタロセン系化合物、アシルホスフィン系化合物、およびアミノアセトフェノン化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含む、[6]～[8]のいずれかに記載のフィルム。

[10]

前記アクリル系ポリマーは、モノマー成分としてヒドロキシ基含有モノマーおよび窒素含有モノマーを含有する、[9]に記載のフィルム。

[11]

前記粘着剤組成物は、前記ベースポリマー100重量部に対して、前記光硬化剤を1～50重量部、前記光重合開始剤を0.01～3重量部、および前記増感剤を0～10重量部含む、[6]～[10]のいずれかに記載のフィルム。

[12]

前記粘着剤層は、ベースポリマー、および、シロキサン骨格を有するシリコンオリゴマーを含む、[1]～[5]のいずれかに記載のフィルム。

[13]

前記粘着剤層は、無アルカリガラスに対する速度300mm/分での90度剥離に基づく60～24時間後の接着力が5N/25mm以上である、[12]に記載のフィルム。

[14]

前記粘着剤層は、前記ベースポリマー100重量部に対して、前記シリコンオリゴマーを1～20重量部含む、

前記シリコンオリゴマーは、Tgが-70以上30以下であり、側鎖のシリコン官能基当量が1000～20000g/molであり、重量平均分子量Mwが10000以上300000以下である、[12]または[13]に記載のフィルム。

[15]

前記シリコンオリゴマーは、モノマー成分として、
ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマー、および

ホモポリマーのガラス転移温度が-70以上180以下のモノマーを含み、

前記ベースポリマーは、モノマー成分として、

ホモポリマーのガラス転移温度が-60以上0以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステルを80重量%以上、および

カルボキシ基含有モノマーおよび窒素含有モノマーからなる群より選択される少なくとも1種の極性モノマーを0～20重量%、含む、[12]～[14]のいずれかに記載のフィルム。

[16]

前記ベースポリマーのモノマー成分として、

ホモポリマーのガラス転移温度が-60以上0以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステルを80重量%以上、および

カルボキシ基含有モノマーおよび窒素含有モノマーからなる群より選択される少なくとも1種の極性モノマーを0～20重量%、含む、[12]～[15]のいずれかに記載のフィルム。

[17]

前記反射防止フィルムは、透明樹脂フィルムの少なくとも一方の面に反射防止層を有する、[1]～[16]のいずれかに記載のフィルム。

[18]

視認側のパネル上に、[1]～[17]のいずれかに記載のフィルムを有する、自発光

10

20

30

40

50

型表示装置。

[1 9]

視認側のパネル上に存在する層が、前記反射防止フィルムおよび必要に応じて配置される透明基板のみである、[1 8]に記載の自発光型表示装置。

[2 0]

前記自発光型表示装置は、有機 E L 表示装置およびマイクロ L E D から選択される、[1 8]または[1 9]に記載の装置。

[2 1]

[1 8] ~ [2 0] のいずれかに記載の装置の製造方法であって、

パネル上に前記粘着剤層を介して粘着剤層付き反射防止フィルムを配置し、前記粘着剤層の接着力増加処理をすることを含む、方法。

[2 2]

前記粘着剤層付き反射防止フィルムは、[6] ~ [1 1] のいずれかに記載されるフィルムであり、

前記粘着剤層の接着力増加処理は、前記粘着剤層に 3 8 0 n m 以上 4 5 0 n m 以下の波長範囲のエネルギー活性線を照射して前記粘着剤層を光硬化させることを含む、[2 1]に記載の方法。

[2 2]

前記粘着剤層付き反射防止フィルムは、[1 2] ~ [1 6] のいずれかに記載されるフィルムであり、

前記粘着剤層の接着力増加処理は、前記粘着剤層を 2 0 ~ 8 0 で 1 ~ 4 8 時間熱処理することを含む、[2 1]に記載の方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明は、以下の一以上の効果を有する。

(1) 自発光型表示装置への適用が可能な粘着剤層付き反射防止フィルムが提供される。本発明の粘着剤層付き反射防止フィルムは、例えば、有機 E L 表示装置、 μ O L E D などの自発光型表示装置において、パネル上に配置され、外光反射を抑制するための反射防止フィルムとして好適に用いられる。

(2) 本発明の粘着剤層付き反射防止フィルムはパネルなどの被着体との接着後に、粘着剤層の接着力増加処理をすることにより、接着力を増加させることができる。本発明の好ましい形態によれば、貼り合わせ直後のリワーク性を付与しながら、接着力増加処理後は接着力が増加して優れた長期間の密着性（耐久性）が付与される。

(3) 本発明の好ましい形態によれば、粘着剤層付き反射防止フィルムは、反射防止機能を有し、しかも、3 8 0 n m から 7 8 0 n m の光線透過率に優れる。このため、自発光型表示装置に適用する場合に、外光反射を抑制するとともに、発光層からの光を効率よく透過させることができ、自発光型表示装置の高輝度化および／または高寿命化に寄与し得る。

(4) 本発明の好ましい形態によれば、粘着剤層付き反射防止フィルムは、自発光型表示装置に適用する場合に高価な円偏光板に代替することが可能であり、製造コストの低減が図られる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】本発明の一実施形態の粘着剤層付き反射防止フィルムの概略断面図である。

【図 2】本発明の一実施形態の粘着剤層付き反射防止フィルムを含む有機 E L 表示装置の概略断面図である。

【図 3】本発明の一実施形態の粘着剤層付き反射防止フィルムを含む有機 E L 表示装置の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

10

20

30

40

50

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施することができる。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

【0012】

本発明の一形態は、粘着剤層付き反射防止フィルムに関する。該フィルムは、反射防止フィルムの少なくとも一方の面に粘着剤層を有し、粘着剤層は、無アルカリガラスに対する速度300mm/分での90度剥離に基づく初期接着力が5N/25mm以下である。

【0013】

図1は、粘着剤層付き反射防止フィルムの一実施形態を表す概略断面図である。

粘着剤層付き反射防止フィルム10は、反射防止フィルム2の一主面上に粘着剤層1を備える。粘着剤層1は、反射防止フィルム2の一主面上に固着積層されている。

図1において、反射防止フィルム2は、透明樹脂フィルム3の片面に、ハードコート層6、密着層4、反射防止層4、防汚層7が順に積層された構造を有する。図1において、密着層5、ハードコート層6、防汚層7は任意に配置される層であり、省略することができる。図1に示す形態において粘着剤層1は、透明樹脂フィルム3の反射防止層4との反対面に設けられているが、粘着剤層1は反射防止層4（あるいは、防汚層7を有する場合にはその最表層）上に設けてもよい。また、反射防止層4は透明樹脂フィルム3の両面に設けられてもよい。反射防止フィルム10は、上記の他、防眩層などの層を有していてもよい。

【0014】

粘着剤層付き反射防止フィルム10は、粘着剤層1を被着体に貼り付けて用いられる。

図1に示す粘着剤層付き反射防止フィルム10の粘着剤層1の表面にはセパレータ8が仮着されている。セパレータ8としては、例えば、シート状の基材（ライナー基材）の片面に剥離処理剤による剥離層を設けることで当該片面が剥離面となるように構成されたものを好ましく使用し得る。被着体への貼り合わせ前には粘着剤層1の表面からセパレータ8を剥離除去し、粘着剤層1の露出面を被着体の表面に貼り合わせることで、粘着剤層付き反射防止フィルム10が被着体へ仮着される。セパレータ8の厚みは、通常3~200μm、好ましくは10~100μm程度である。

あるいは、セパレータ8を省略し、反射防止フィルム2の粘着剤層1に対向しない面が剥離面となっている粘着剤層付き反射防止フィルム10を用いることができる。粘着剤層付き反射防止フィルム10を巻回することにより、粘着剤層1の反射防止フィルム2に対向しない粘着面が反射防止フィルム2の粘着剤層1に対向しない面に当接して保護された形態（ロール形態）であってもよい。被着体への貼り合わせ前に、粘着剤層1の表面を露出させて、粘着剤層1の露出面を被着体の表面に貼り合わせることで、粘着剤層付き反射防止フィルム10が被着体へ仮着される。

【0015】

被着体に仮着された粘着剤層付き反射防止フィルム10に対し、粘着剤層1に接着力増加処理を施すことで、粘着剤層1の接着力が増加し、被着体と反射防止フィルム2とが粘着剤層1を介して固着される。

本明細書において、「固着」とは積層された2つの層が強固に接着しており、両者の界面での剥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剥離できる状態である。

【0016】

図2および図3は、本発明の一実施形態の粘着剤層付き反射防止フィルムを含む有機EL表示装置の概略断面図である。

有機EL表示装置100は、有機ELパネル20の視認側の表面上に、粘着剤層付き反射防止フィルム10が積層された構造を有する。

粘着剤層付き反射防止フィルム10は、有機ELパネル20の視認側の表面に、粘着剤

10

20

30

40

50

層 1 を介して仮着される。仮着後に、粘着剤層 1 に接着力増加処理を施すことで、粘着剤層 1 の接着力が増加し、有機 E L パネルと反射防止フィルム 2 とが粘着剤層 1 を介して固着される。

図 2 に示す有機 E L 表示装置 1 0 0 において、有機 E L パネル 2 0 の視認側のパネル上に存在する層が、前記粘着剤層 1 および前記反射防止フィルム 2 のみである。ただし、図 2 に示す有機 E L 表示装置 1 0 0 は前記粘着剤層 1 および前記反射防止フィルム 2 以外に他の層を有していてもよい。

一実施形態の有機 E L 表示装置 1 0 0 において、有機 E L パネル 2 0 の視認側のパネル上に存在する層が、前記粘着剤層 1、前記反射防止フィルム 2、および必要に応じて配置される透明基板 3 0 のみであってもよい。図 3 に示す有機 E L 表示装置 1 0 0 は、有機 E L パネル 2 0 の視認側のパネル上に存在する層が、前記粘着剤層 1、前記反射防止フィルム 2、および透明基板 3 0 のみである。

透明基板 3 0 は例えば、ガラス基板、ポリカーボネート等といったプラスチック基板が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

以下、上記実施形態に係る粘着剤層付き反射防止フィルム 1 0 を構成する部材について説明する。

【 0 0 1 8 】

< 反射防止フィルム >

反射防止フィルムは、特に限定されず、各種のものを使用できる。例えば、透明樹脂フィルムの少なくとも一方の面に反射防止層を有するフィルムを使用することができる。

【 0 0 1 9 】

(透明樹脂フィルム)

透明樹脂フィルムは、特に限定されず、各種のものを使用できる。透明樹脂フィルムを構成する材料としては、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性などに優れるものが好ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系ポリマー；ジアセチルセルロースやトリアセチルセルロースなどのセルロース系ポリマー；ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系ポリマー；ポリスチレンやアクリロニトリル・スチレン共重合体（ A S 樹脂 ）などのスチレン系ポリマー；ポリカーボネート系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロオレフィン系ポリマー、ノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体などのポリオレフィン系ポリマー；塩化ビニル系ポリマー；ナイロンや芳香族ポリアミドなどのアミド系ポリマー；イミド系ポリマー；スルホン系ポリマー；ポリエーテルスルホン系ポリマー；ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー；ポリフェニレンスルフィド系ポリマー；ビニルアルコール系ポリマー；塩化ビニリデン系ポリマー；ビニルブチラール系ポリマー；アリレート系ポリマー；ポリオキシメチレン系ポリマー；エポキシ系ポリマー、または上記ポリマーのブレンド物などが挙げられる。

透明樹脂フィルムの厚さは適宜決定しうるが、一般には強度や取扱性等の作業性、薄層性などの点より 3 ~ 2 0 0 μm であるのが好ましい。透明性やコストの点から、 5 ~ 1 5 0 μm がより好ましく、 1 0 ~ 1 0 0 μm がさらに好ましい。透明樹脂フィルムは、複数枚または複数層で用いることもできる。

【 0 0 2 0 】

(反射防止層)

反射防止層の構成としては、任意の適切な構成が採用され得る。反射防止層の代表的な構成としては、(i) 光学膜厚が 1 2 0 n m ~ 1 4 0 n m である、屈折率が 1 . 3 5 ~ 1 . 5 5 の低屈折率層の単一層、(i i) 透明樹脂フィルム側から順に中屈折率層と高屈折率層と低屈折率層とを有する積層体、(i i i) 高屈折率層と低屈折率層との交互多層積層体が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

低屈折率層を形成し得る材料としては、例えば、酸化ケイ素（ S i O ₂ ）、フッ化マグ

10

20

30

40

50

ネシウム (MgF_2) が挙げられる。低屈折率層の屈折率は、代表的には $1.35 \sim 1.55$ 程度である。

高屈折率層を形成し得る材料としては、例えば、酸化チタン (TiO_2)、酸化ニオブ (Nb_2O_3 または Nb_2O_5)、スズドープ酸化インジウム (ITO)、アンチモンドープ酸化スズ (ATO)、 $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ が挙げられる。高屈折率層の屈折率は、代表的には $1.60 \sim 2.20$ 程度である。

中屈折率層を形成し得る材料としては、例えば、酸化チタン (TiO_2)、低屈折率層を形成し得る材料と高屈折率層を形成し得る材料との混合物 (例えば、酸化チタンと酸化ケイ素との混合物) が挙げられる。中屈折率層の屈折率は、代表的には $1.50 \sim 1.85$ 程度である。低屈折率層、中屈折率層および高屈折率層の厚みは、反射防止層の層構造、所望の反射防止性能等に応じた適切な光学膜厚が実現されるように設定され得る。

10

【0022】

反射防止層は、代表的にはドライプロセスにより形成される。ドライプロセスの具体例としては、PVD (Physical Vapor Deposition) 法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法が挙げられる。PVD 法としては、真空蒸着法、反応性蒸着法、イオンビームアシスト法、スパッタリング法、イオンプレーティング法が挙げられる。CVD 法としては、プラズマ CVD 法が挙げられる。

反射防止層の厚みは、例えば $20 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ 程度である。

【0023】

反射防止層は、波長 $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ の範囲における最大反射率と最小反射率の差が、好ましくは 10% 以下であり、より好ましくは 7% 以下であり、さらに好ましくは 5% 以下である。最大反射率と最小反射率の差がこのような範囲であれば、反射光の色づきが良好に防止され得る。

20

【0024】

(ハードコート層)

透明樹脂フィルムの反射防止層側の表面には、ハードコート層が形成されていてもよい。すなわち、一実施形態の反射防止フィルムは、前記透明樹脂フィルムの表面に設けられたハードコート層上に反射防止層を有する。ハードコート層を有することにより、耐摩耗性や耐スクラッチ性という利点がある。さらに、ハードコート層と反射防止層との屈折率差を適切に調整することにより、反射率をさらに低下させることができる。

30

【0025】

ハードコート層は、好ましくは、十分な表面硬度、優れた機械的強度、および優れた光透過性を有する。ハードコート層は、このような所望の特性を有する限り、任意の適切な樹脂から形成され得る。樹脂の具体例としては、熱硬化型樹脂、熱可塑型樹脂、紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂、二液混合型樹脂が挙げられる。紫外線硬化型樹脂が好ましい。簡便な操作および高効率でハードコート層を形成することができるからである。

【0026】

紫外線硬化型樹脂の具体例としては、ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系、アミド系、シリコン系、エポキシ系の紫外線硬化型樹脂が挙げられる。紫外線硬化型樹脂には、紫外線硬化型のモノマー、オリゴマー、ポリマーが含まれる。好ましい紫外線硬化型樹脂としては、紫外線重合性の官能基を好ましくは 2 個以上、より好ましくは 3 ~ 6 個有するアクリル系のモノマー成分またはオリゴマー成分を含む樹脂組成物が挙げられる。代表的には、紫外線硬化型樹脂には、光重合開始剤が配合されている。

40

【0027】

ハードコート層は、任意の適切な方法により形成され得る。例えば、ハードコート層は、透明樹脂フィルム上にハードコート層形成用樹脂組成物を塗工し、乾燥させ、乾燥した塗工膜に紫外線を照射して硬化させることにより形成され得る。

ハードコート層の厚みは、例えば $0.5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ である。

【0028】

50

(密着層)

ハードコート層と反射防止層との密着性を向上するため、ハードコート層と反射防止層との間に密着層を形成してもよい。一実施形態において、反射防止フィルムは、表面に金属酸化物粒子が露出されてなるハードコート層と、ハードコート層の金属酸化物粒子露出面に成膜され、金属酸化物粒子と同種の金属を有する酸素欠損状態の金属酸化物もしくは前記金属酸化物粒子と同種の金属からなる密着層と、密着層上に積層された反射防止層とを有する。金属酸化物粒子としては、例えば、 Si 、 Al 、 Ti 、 Zr 、 Ce 、 Mg 、 Zn 、 Ta 、 Sb 、 Sn 、 Mn から選択される金属の酸化物の粒子が挙げられる。酸素欠損状態の金属酸化物は、化学量論組成よりも酸素数が不足した状態の金属酸化物を指し、具体的には、 SiO_x 、 AlO_x 、 TiO_x 、 ZrO_x 、 CeO_x 、 MgO_x 、 ZnO_x 、 TaO_x 、 SbO_x 、 SnO_x 、 MnO_x (x は0以上化学量論量未満である)などが挙げられる。例えば、金属酸化物粒子が SiO_2 の場合、密着層の SiO_x における x は、0以上2.0未満である。

10

ハードコート層、ならびに、ハードコート層と反射防止層との密着構造についての詳細は、例えば特開2016-224443号公報に記載されている。当該公報の記載は、本明細書に参考として援用される。

密着層の膜厚は10nm以下であることが好ましく、例えば1~10nmである。

【0029】

(防汚層)

必要に応じて、反射防止層の表面には、防汚層が設けられ得る。防汚層は、例えば、フッ素基含有のシラン系化合物 (例えば、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物) またはフッ素基含有の有機化合物を含む。防汚層は、好ましくは、水接触角が110度以上の撥水性を示す。

20

(その他の層)

上記の他、反射防止フィルムは、必要に応じて、防眩層などの層を有していてもよい。

【0030】

反射防止フィルムは、透明樹脂フィルムに反射防止層を形成することにより作製される。反射防止層を形成する際、必要に応じて、透明樹脂フィルムにあらかじめ表面処理を施しておいてもよい。表面処理としては、例えば、低圧プラズマ処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理が挙げられる。あるいは、透明樹脂フィルムの表面に例えば SiO_x からなる密着層を形成してもよい。反射防止層は、上記のとおり、代表的にはドライプロセス (例えば、スパッタリング) により形成される。

30

例えば、(i i) 反射防止層が透明樹脂フィルム側から順に中屈折率層と高屈折率層と低屈折率層とを有する積層体である場合、透明樹脂フィルム表面にスパッタリングにより例えばスパッタリングにより例えば中屈折率層 (例えばアンチモンドープ酸化スズ膜)、高屈折率層 (例えば Nb_2O_5 膜)、低屈折率層 (例えば SiO_2 膜) を順次製膜することにより、反射防止層が形成され得る。中屈折率層と高屈折率層と低屈折率層とを有する積層体についての詳細は、例えば特開2018-173447号公報に記載されている。当該公報の記載は、本明細書に参考として援用される。

例えば、(i i i) 反射防止層が高屈折率層と低屈折率層との交互多層積層体である場合、透明樹脂フィルム表面にスパッタリングにより例えば高屈折率層 (例えば Nb_2O_5 膜)、低屈折率層 (例えば SiO_2 膜)、高屈折率層 (例えば Nb_2O_5 膜)、および低屈折率層 (例えば SiO_2 膜) を順次製膜することにより、反射防止層が形成され得る。交互多層積層体の積層数 (高屈折率層および低屈折率層の層数) は特に制限されないが、通常、高屈折率層と低屈折率層との合計の積層数が2~10である。高屈折率層と低屈折率層との交互多層積層体についての詳細は、例えば特開2017-227898号公報に記載されている。当該公報の記載は、本明細書に参考として援用される。

40

【0031】

< 粘着剤層 >

粘着剤層は、無アルカリガラスに対する速度300mm/分での90度剥離に基づく初

50

期接着力が $5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下である。このような初期接着力を有することにより、反射防止フィルムをパネルなどの被着体に仮着後に被着体から糊残りなく容易に剥がすことができる再剥離性（リワーク性）に優れる。リワークを容易とし、剥離後の糊残りを防止する観点から、 $3 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下が好ましく、 $2.5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下がより好ましく、 $2.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 未満がさらに好ましい。有機 EL 表示装置のような自発光型表示装置のパネル（例えば有機 EL パネル）上には通常バリア層等の脆弱層が存在するが、上記のような低い初期接着力を有する場合には、このようなバリア層上に粘着剤層を介して反射防止フィルムを貼着した場合であっても、リワーク可能である。初期接着力の下限は特に制限されないが、例えば、好ましくは $0.01 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上である。

【0032】

本発明の好ましい態様において、粘着剤層は、接着力増加処理の前後で接着強度（剥離強度）が変化する。すなわち、粘着剤層は、接着力増加処理前は被着体との接着力が小さいため、リワークが容易である。粘着剤層は、接着力増加処理により被着体との接着力が増加し、長期間の密着性（剥がれ耐久性）に優れる。

接着力増加処理は特に限定されないが、例えば、エネルギー活性線の照射による光硬化処理、または、熱処理が挙げられる。粘着剤層は、エネルギー活性線の照射による光硬化処理により接着強度が増加する光硬化性の粘着剤層でありうる。あるいは、粘着剤層は、熱処理により接着強度が増加する加熱タイプ粘着剤層でありうる。

【0033】

接着強度増加処理を行った後の、粘着剤層の無アルカリガラスに対する速度 $300 \text{ mm} / \text{分}$ での 90° 剥離に基づく接着力（接着強度増加処理後の接着力；例えば光硬化性の粘着剤層の場合光硬化後の接着力；例えば加熱タイプの粘着剤層の場合 $60 \sim 24$ 時間後の接着力）は、長期間の密着性（剥離強度、剥がれ耐久性）に優れ、被着体との接着信頼性に優れる観点から、 $5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上が好ましく、 $6 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上がより好ましく、 $8 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上がさらに好ましい。接着強度増加処理後の接着力は高いほど好ましく、その上限に制限はないが、通常、 $20 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下である。

【0034】

リワーク性および密着性の観点から、粘着剤層の接着強度増加処理後の接着力は初期接着力より大きいことが好ましい。例えば、粘着剤層の無アルカリガラスに対する速度 $300 \text{ mm} / \text{分}$ での 90° 剥離に基づく接着強度増加処理後の接着力の、粘着剤層の無アルカリガラスに対する速度 $300 \text{ mm} / \text{分}$ での 90° 剥離に基づく初期接着力に対する比率（（接着強度増加処理後の接着力 / 初期接着力）は、リワーク性および密着性の観点から、好ましくは 1 以上、より好ましくは 1.5 以上、さらに好ましくは 3 以上である。該比率の上限は特に制限されず、大きいほど好ましいが、通常、100 以下である。

【0035】

上記粘着剤層の無アルカリガラスに対する速度 $300 \text{ mm} / \text{分}$ での 90° 剥離に基づく初期接着力および接着強度増加処理後の接着力の測定方法は特に制限されない。例えば、初期接着力および接着強度増加処理後の接着力は、粘着剤層の無アルカリガラスに対する速度 $300 \text{ mm} / \text{分}$ での 90° 剥離による接着強度増加処理前および接着強度増加処理後の接着力（対無アルカリガラスの初期接着力 T_1 および対無アルカリガラスの接着強度増加処理後の接着力 T_2 ）として測定される。具体的には、 T_1 および T_2 は、JIS Z 0237：2009 の 90° 引きはがし試験に準じて、無アルカリガラス上に形成した接着強度増加処理前および接着強度増加処理後の粘着剤層を、剥離角度 90° で（すなわち、垂直方向に）、引張速度 $300 \text{ mm} / \text{分}$ の条件で、該無アルカリガラスから剥離した際の接着力として測定される。一実施形態において、粘着剤層の接着強度増加処理後の接着力の接着強度増加処理前の接着力に対する比率（例えば、上記対無アルカリガラスの接着強度増加処理後の接着力 / 上記対無アルカリガラスの接着強度増加処理前の接着力（ T_2 / T_1 ））は、リワーク性および密着性の観点から、好ましくは 1 以上、より好ましくは 1.5 以上、さらに好ましくは 2 以上である。

【0036】

粘着剤層の厚みは、例えば、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度である。粘着剤層の厚みが大きいほど被着体との接着性が向上するが、リワーク性は悪化する傾向がある。そのため、粘着剤層の厚みは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0037】

粘着剤層を構成する粘着剤は、特に限定されず、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、ポリビニルアルコール系粘着剤、ポリビニルピロリドン系粘着剤、ポリアクリルアミド系粘着剤、セルロース系粘着剤などを用いることができる。使用される粘着剤に応じて各種のベースポリマーを用いることができる。中でも、光学的透明性に優れ、適宜な濡れ性と凝集性と接着性の粘着特性を示して、耐候性や耐熱性に優れるものが好ましく使用される。このような特徴を示すものとしてアクリル系粘着剤が好ましく使用される。アクリル系粘着剤のベースポリマーとしてはアクリル系ポリマーが用いられる。なお、(メタ)アクリレートはアクリレートおよび/またはメタクリレートを含む。

以下、好ましい態様における光硬化性の粘着剤層および加熱タイプの粘着剤層について説明する。

【0038】

<光硬化性の粘着剤層>

光硬化性の粘着剤層は、エネルギー活性線の照射により光硬化反応が進行し、被着体に対する接着力が向上し得る。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、エネルギー活性線の照射により硬化する。本発明の積層体は、粘着剤層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。

粘着剤層は、光硬化により被着体に対する接着力が向上するものであれば、その組成は特に限定されない。一実施形態の光硬化性の粘着剤層は、ベースポリマー、光硬化剤、光重合開始剤、および必要に応じて増感剤を含む粘着剤組成物から形成された層である。粘着剤層は、ベースポリマー、光硬化剤、光重合開始剤、および必要に応じて増感剤を含む粘着剤組成物の硬化層であり得る。例えば、粘着剤層は、ベースポリマーと光硬化剤との硬化反応物を含む。粘着剤層は、 380 nm 以上 450 nm 以下の波長範囲のエネルギー活性線の照射により硬化し得るものが好ましい。

【0039】

(ベースポリマー)

ベースポリマーは粘着剤層(粘着剤組成物)の主構成成分であり、粘着剤の接着力を決定する主要素である。

光硬化前の粘着剤層を固くして、リワークの際の被着体からの剥離を容易とする観点から、ベースポリマーには架橋構造が導入されていることが好ましい。

ベースポリマーの種類は特に限定されず、アクリル系ポリマー、シリコン系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ゴム系ポリマー等を適宜に選択すればよい。ベースポリマーは1種を単独又は2種以上を選択して用いることができる。特に、光学的透明性および接着性に優れ、かつ摩擦力等の諸特性制御が容易であることから、粘着剤層(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、粘着剤層(粘着剤組成物)の50重量%以上(より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上)がアクリル系ポリマーであることが好ましい。

【0040】

アクリル系ポリマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主たるモノマー成分として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。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分全量(100重量%)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。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

(1) (メタ) アクリル酸アルキルエステル

(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 ~ 2 0 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のアルキル基は直鎖でもよく分枝を有していてもよい。(メタ) アクリル酸アルキルエステルの例としては、(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) アクリル酸オクタチル、(メタ) アクリル酸イソオクタチル、(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ドデシル、(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) アクリル酸アラルキル等が挙げられる。

10

【 0 0 4 2 】

(2) 架橋可能な官能基を有するモノマー

アクリル系ポリマーは、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。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、カルボキシ基含有モノマーが挙げられる。中でも、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。ベースポリマーのヒドロキシ基およびカルボキシ基は、後述の架橋剤との反応点となる。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、粘着剤層の接着性が向上するとともに、粘着剤の流動性が低下するため、リワーク時の被着体への糊残りが低減する傾向がある。

20

【 0 0 4 3 】

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 - ヒドロキシオクタチル、(メタ) アクリル酸 1 0 - ヒドロキシデシル、(メタ) アクリル酸 1 2 - 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。

30

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、カルボキシペンチル (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。

【 0 0 4 4 】

アクリル系ポリマーは、構成モノマー成分全量 (1 0 0 重量 %) 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との合計量が、1 ~ 3 0 重量 % であることが好ましく、3 ~ 2 5 重量 % であることがより好ましく、5 ~ 2 0 重量 % であることがさらに好ましい。特に、ヒドロキシ基を含む (メタ) アクリル酸エステルの含有量が上記範囲であることが好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

アクリル系ポリマーは、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 - ビニルカプロラクタム等の窒素含有モノマーを含有することが好ましい。窒素含有モノマー成分を含有するアクリル系ポリマーは、湿熱環境下で適度な吸水性を発現し粘着剤の局所的な吸水が抑制されるため、粘着剤層の局所的な白化、局所的膨潤、剥離等の防止に寄与す

50

る。

【 0 0 4 6 】

アクリル系ポリマーは、構成モノマー成分全量（ 1 0 0 重量 % ）に対する窒素含有モノマーの含有量が、 1 ～ 3 0 重量 % であることが好ましく、 3 ～ 2 5 重量 % であることがより好ましく、 5 ～ 2 0 重量 % であることがさらに好ましい。アクリル系ポリマーは、窒素含有モノマーとして、N - ビニルピロリドンを上記範囲で含有することが特に好ましい。

【 0 0 4 7 】

アクリル系ポリマーは、モノマー成分としてヒドロキシ基含有モノマーおよび窒素含有モノマーを含有することが好ましい。アクリル系ポリマーがモノマー成分としてヒドロキシ基含有モノマーと窒素含有モノマーとの両方を含む場合に、粘着剤の凝集力および透明性が高められる傾向がある。アクリル系ポリマーは、構成モノマー成分全量（ 1 0 0 重量 % ）に対するヒドロキシ基含有モノマーと窒素含有モノマーとの合計量が 5 ～ 5 0 重量 % であることが好ましく、 1 0 ～ 4 0 重量 % であることがより好ましく、 1 5 ～ 3 5 重量 % であることがさらに好ましい。

10

【 0 0 4 8 】

アクリル系ポリマーは、上記以外のモノマー成分（その他のモノマー成分）を含んでもよい。アクリル系ポリマーは、モノマー成分として、例えば、シアノ基含有モノマー、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もよい。これらのその他のモノマー成分の含有量は、構成モノマー成分全量（ 1 0 0 重量 % ）に対して、 0 ～ 4 0 重量 % であることが好ましく、 0 ～ 3 0 重量 % であることがより好ましく、 0 ～ 2 0 重量 % であることがさらに好ましい。

20

【 0 0 4 9 】

本発明の一実施形態において、アクリル系ポリマーは、モノマー成分として、構成モノマー成分全量（ 1 0 0 重量 % ）に対して、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーを 4 0 ～ 9 9 重量 % （好ましくは 5 0 ～ 9 7 重量 % 、より好ましくは 5 5 ～ 9 5 重量 % ） 、 上記架橋可能な官能基を有するモノマー（好ましくは上記ヒドロキシ基含有モノマーおよび/または上記カルボキシ基含有モノマー、より好ましくは上記ヒドロキシ基含有モノマー）を 1 ～ 3 0 重量 % （好ましくは 3 ～ 2 5 重量 % 、より好ましくは 5 ～ 2 0 重量 % ） 、 上記窒素含有モノマーを 1 ～ 3 0 重量 % （好ましくは 3 ～ 2 5 重量 % 、より好ましくは 5 ～ 2 0 重量 % ） 含む。

30

【 0 0 5 0 】

硬化前の粘着剤層の接着力は、ベースポリマーの構成成分および分子量に左右されやすい。適度の接着性とリワーク性とを両立する観点から、アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、 1 0 万 ～ 5 0 0 万が好ましく、 3 0 万 ～ 3 0 0 万がより好ましく、 5 0 万 ～ 2 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。アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ G P C ）を用いて測定することができる。

【 0 0 5 1 】

ベースポリマーの構成成分における、高 T g モノマー成分の含有量が多いほど、粘着剤が硬くなる傾向がある。なお、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 4 0 以上のモノマーとしては、ジシクロペンタニルメタクリレート（ T g : 1 7 5 ）、ジシクロペンタニルアクリレート（ T g : 1 2 0 ）、イソボルニルメタクリレート（ T g : 1 7 3 ）、イソボルニルアクリレート（ T g : 9 7 ）、メチルメタクリレート（ T g : 1 0 5 ）、1 - アダマ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）アクリル系モノマー；アクリロイルモルホリン（ T g : 1 4 5 ）、ジメチルアクリルアミド（ T g : 1 1 9 ）、ジエチルアクリルアミド（ T g : 8 1 ）、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（ T g : 1 3 4 ）、イソプロピルアクリルアミド（ T g : 1 3 4 ）、ヒドロキシエチルアクリルアミド（ T g : 9 8 ）等のアミド

40

50

基含有ビニルモノマー；N - ビニルピロリドン（ T_g ：54）等が挙げられる。

【0052】

アクリル系ポリマーは、ホモポリマーの T_g が40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5～50重量%であることが好ましく、10～40重量%であることがより好ましい。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80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100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100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、3重量%以上であることが特に好ましい。特に、メタクリル酸メチルの含有量が上記範囲であることが好ましい。

10

【0053】

アクリル系ポリマーを得る方法は特に限定されず、溶液重合法、エマルジョン重合法、バルク重合法、懸濁重合法、光重合法等の、アクリル系ポリマーの合成手法として知られている各種の重合方法を適宜採用することができる。いくつかの態様において、溶液重合法を好ましく採用し得る。溶液重合を行う際の重合温度は、使用するモノマーおよび溶媒の種類、重合開始剤の種類等に応じて適宜選択することができ、例えば20～170程度（典型的には40～140程度）とすることができる。

【0054】

重合に用いる開始剤は、重合方法に応じて、従来既知の熱重合開始剤や光重合開始剤等から適宜選択することができる。重合開始剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

【0055】

熱重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤（例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸）ジメチル、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン]ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二硫酸塩、2,2'-アゾビス（N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン）ジヒドロクロライド等）；過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化物系重合開始剤（例えば、ジベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルマレート、過酸化ラウロイル等）；レドックス系重合開始剤等が挙げられる。熱重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、例えば、アクリル系ポリマーの調製に用いられるモノマー成分100重量部に対して0.01重量部～5重量部、好ましくは0.05重量部～3重量部の範囲内の量とすることができる。

30

【0056】

光重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 α -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤等を用いることができる。光重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、例えば、アクリル系ポリマーの調製に用いられるモノマー成分100重量部に対して0.01重量部～5重量部、好ましくは0.05重量部～3重量部の範囲内の量とすることができる。

40

【0057】

本発明の一実施形態において、アクリル系ポリマーは、上述のようなモノマー成分に重合開始剤を配合した混合物に、重合溶媒として、例えば、酢酸エチル、トルエン等が用い、溶液重合にてアクリル系ポリマーを得ることができる。溶液重合例としては、反応は窒素等の不活性ガス気流下で、重合開始剤を加え、通常、50～70程度で、5～30時

50

間程度の反応条件で行われる。

【 0 0 5 8 】

(架橋剤)

粘着剤層に適度の凝集力を持たせる観点から、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、ベースポリマーの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、ベースポリマーに架橋構造が導入される。

架橋剤としては、通常用いる架橋剤を使用することができ、例えば、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、シリコン系架橋剤、シラン系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン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等の官能基と反応して架橋構造を形成する。特に、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、金属キレート系架橋剤を好適に使用することができる。架橋剤は、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。

10

【 0 0 5 9 】

イソシアネート系架橋剤の例としては、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートが好ましい。ポリ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、ナフタリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等の芳香族イソシアネート類、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添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の水添物；およびこれらとトリメチロールプロパン等のポリオールとのアダクト体〔例えば、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、東ソー製「コロネートL」）、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。

20

30

あるいは、1分子中に少なくとも1つ以上のイソシアネート基と、1つ以上の不飽和結合を有する化合物、具体的には、2 - イソシアナートエチル（メタ）アクリレートなどもイソシアネート系架橋剤として使用することができる。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。

【 0 0 6 0 】

エポキシ系架橋剤の例としては、ビスフェノールA、エピクロルヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレン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、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジアミングリシジルアミン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシリレンジアミンおよび1, 3 - ビス（N, N - ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキササン等を挙げることができる。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。

40

【 0 0 6 1 】

金属キレート化合物の例としては、金属成分としてアルミニウム、鉄、スズ、チタン、ニッケルなど、キレート成分としてアセチレン、アセト酢酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。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。

【 0 0 6 2 】

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、例えば0.01重量部以上と

50

することができ、0.05重量部以上とすることが好ましい。架橋剤の使用量の増大により、より高い凝集力が得られる傾向にある。いくつかの態様において、ベースポリマー100重量部に対する架橋剤の使用量は、0.1重量部以上であってもよく、0.5重量部以上であってもよく、1重量部以上であってもよい。一方、過度な凝集力向上によるタックの低下を避ける観点から、ベースポリマー100重量部に対する架橋剤の使用量は、通常、15重量部以下とすることが適当であり、10重量部以下としてもよく、5重量部以下としてもよい。

一実施形態において、光硬化性の粘着剤層（粘着剤組成物）における架橋剤の使用量は、架橋前のベースポリマー100重量部に対して、0.1～10重量部程度であり、好ましくは0.3～7重量部、より好ましくは0.5～5重量部、さらに好ましくは1～4重量部である。一般的なアクリル系の光学用透明粘着剤よりも架橋剤の使用量を大きくすることにより、リワーク性が向上する傾向がある。

10

【0063】

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、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、ナーセム第二鉄、ブチルスズオキシド、ジオクチルスズジラウレート等の金属系架橋触媒（特にスズ系架橋触媒）等が挙げられる。架橋触媒の使用量は特に制限されないが、例えば、ベースポリマー100重量部に対して0.0001重量部～1重量部とすることができる。

【0064】

ベースポリマーに架橋構造が導入されることにより、ゲル分率が上昇する。ゲル分率が高いほど粘着剤が硬く、リワーク等による被着体からの積層体の剥離時に、被着体への糊残りが抑制される傾向がある。光硬化前の粘着剤層のゲル分率は、30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましく、65%以上が特に好ましい。粘着剤層の光硬化前のゲル分率は、70%以上または75%以上であってもよい。

20

粘着剤層は未反応の光硬化剤を含有するため、光硬化前の粘着剤層のゲル分率は一般に90%以下である。光硬化前の粘着剤層のゲル分率が過度に大きいと、被着体に対する投錨力が低下し、初期接着力が不十分となる場合がある。そのため、光硬化前の粘着剤層のゲル分率は、85%以下が好ましく、80%以下がより好ましい。

ゲル分率は、酢酸エチル等の溶媒に対する不溶分として求めることができ、具体的には、粘着剤層を酢酸エチル中に23で7日間浸漬した後の不溶成分の、浸漬前の試料に対する重量分率（単位：重量%）として求められる。一般に、ポリマーのゲル分率は架橋度に等しく、ポリマー中の架橋された部分が多いほど、ゲル分率が大きくなる。また、光硬化剤の量が多いほど、ゲル分率は小さくなる。

30

【0065】

（光硬化剤）

光硬化剤を含む粘着剤層は、被着体との貼り合わせ後に光硬化を行うことにより、摩擦力が増大し、被着体との接着力が向上する。

【0066】

光硬化剤としては、光硬化性モノマーまたは光硬化性オリゴマーが用いられる。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い。また、光硬化剤は、ベースポリマーとの相溶性を示す化合物が好ましい。ベースポリマーとの適度な相溶性を示すことから、光硬化剤は常温で液体であるものが好ましい。光硬化剤がベースポリマーと相溶し、組成物中で均一に分散することにより、被着体との接触面積を確保可能であり、かつ透明性の高い粘着剤層を形成できる。

40

【0067】

ベースポリマーと光硬化剤との相溶性を制御することにより、少量の光硬化剤が粘着剤層表面にブリードアウトして、被着体との接着界面に接着阻害層（Weak Boundary Layer；WBL；脆弱層）が形成される場合がある。WBLが形成されると、粘着剤層のバルクの特性を保持したまま、表面（接着界面）の特性が変化する。すなわち、WBLが形成されると、粘着剤層が硬さを保持したまま、摩擦力および摩擦力の周波

50

数依存が小さくなるため、リワークの際の剥離が容易となり、被着体への糊残りを低減できる。光硬化後には、光硬化剤が反応し、WBLが消失するまたはWBLの厚みが薄くなるため、接着力が向上する。これにより、光硬化前の優れたリワーク性と光硬化後の優れた剥離強度が達成され得る。

【0068】

ベースポリマーと光硬化剤との相溶性は、主に、化合物の構造の影響を受ける。化合物の構造と相溶性は、例えばハンセン溶解度パラメータにより評価可能であり、ベースポリマーと光硬化剤の溶解度パラメータの差が小さいほど相溶性が高くなる傾向がある。

【0069】

ベースポリマーとしてのアクリル系ポリマーとの相溶性が高いことから、光硬化剤として多官能(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。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、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド変性ジ(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、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ(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、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリストールテトラ(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、ジペンタエリストールポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリストールヘキサ(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、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ブタジエン(メタ)アクリレート、イソプレン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

光硬化剤は、1種を単独又は2種以上を選択して用いることができる。

【0070】

ベースポリマーと光硬化剤との相溶性は、化合物の分子量にも左右される。光硬化剤化合物の分子量が小さいほど、ベースポリマーとの相溶性が高くなる傾向がある。ベースポリマーとの相溶性の観点から、光硬化剤の分子量は1500以下が好ましく、1000以下がより好ましい。

【0071】

光硬化剤の種類や含有量は、主に光硬化後の接着力に影響を与える。官能基当量が小さく(すなわち、単位分子量あたりの官能基数が大きく)、光硬化剤の含有量が大きいくほど、光硬化後の接着力が大きくなる傾向がある。

【0072】

光硬化後の接着力を高める観点から、光硬化剤の官能基当量(g/eq)は500以下が好ましく、450以下がより好ましい。一方、光架橋密度が過度に上昇すると、粘着剤の粘性が低下し接着力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100以上が好ましく、130以上がより好ましく、150以上がさらに好ましく、180以上が特に好ましい。

【0073】

ベースポリマーとしてのアクリル系ポリマーと光硬化剤としての多官能アクリレートとの組み合わせにおいて、光硬化剤の官能基当量が小さい場合は、ベースポリマーと光硬化剤の相互作用が強く、初期接着力が上昇する傾向がある。本発明の用途においては、初期接着力の過度の上昇がリワーク性の低下につながる場合がある。光硬化前の粘着剤層と被着体との接着力を適切な範囲に保持する観点からも、光硬化剤の官能基当量は上記の範囲内であることが好ましい。

【0074】

粘着剤層(粘着剤組成物)における光硬化剤の含有量は、ベースポリマー100重量部に対して、1~50重量部が好ましく、5~40重量部がより好ましく、10~35重量

10

20

30

40

50

部がさらに好ましい。光硬化剤を未硬化の状態で粘着剤層に含有させるために、ベースポリマーの重合後のポリマー溶液に光硬化剤を添加することが好ましい。

光硬化剤の含有量が増加すると光硬化剤が表面にブリードアウトしやすくなる。表面にブリードアウトした光硬化剤は、WBLを形成し、粘着剤層の摩擦力の低下に寄与する。これに伴って被着体との接着力を適度に減少させることが可能であり、リワーク性が向上する傾向がある。一方、光硬化剤が大量にブリードアウトすると、透明性の低下や、接着力の低下を招く場合がある。かかる観点から、光硬化剤の量を上記範囲に制御することが好ましい。

【0075】

(光重合開始剤)

光重合開始剤は、エネルギー活性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。光重合開始剤は、380nmの波長におけるモル吸光係数が $15 [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$ 以上であるものが好ましい。光重合開始剤の380nmの波長におけるモル吸光係数は、吸光度計を用いて測定することができる。光重合開始剤の、380nmの波長におけるモル吸光係数は、好ましくは、 $20 [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$ 以上、より好ましくは $25 [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$ 以上である。光重合開始剤の、380nmの波長におけるモル吸光係数の上限は特に制限されないが、例えば、 $1000 [L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$ 以下である。

上記モル吸光係数を有する光重合開始剤を用いることにより、反射防止フィルムおよび/または粘着剤層に紫外線吸収剤を含有する場合であっても、光硬化剤の硬化反応を促進することができる。これにより、光硬化後の粘着剤層の被着体との間の接着力が増大し、長期間の密着性(剥がれ耐久性)が向上する。

【0076】

光重合開始剤としては、長波長領域の吸収がある開始剤が好ましく、例えば、オキシム系化合物、メタロセン系化合物、アシルホスフィン系化合物、およびアミノアセトフェノン化合物が挙げられる。中でも、広域な吸収特性(特に380nm以上の吸光係数大きい)の点で、アシルホスフィン系化合物およびオキシム系化合物が好ましい。

【0077】

オキシム系化合物としては、例えば、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J.C.S.Perkin II(1979年)pp.1653-1660、J.C.S.Perkin II(1979年)pp.156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995年)pp.202-232の各文献に記載の化合物、特開2000-66385号公報、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166号公報、WO2015/36910号公報、WO2017/146152号公報の段落番号0154~0156の各公報に記載の化合物等を用いることができる。

また、カルバゾール環のN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第7626957号明細書に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報および米国特許公開2009-292039号明細書に記載の化合物、国際公開WO2009-131189号公報に記載のケトオキシム系化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含む米国特許第7556910号明細書に記載の化合物、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する特開2009-221114号公報に記載の化合物などを用いてもよい。

また、特開2007-231000号公報、および、特開2007-322744号公報に記載される環状オキシム系化合物も好適に用いることができる。環状オキシム系化合物の中でも、特に特開2010-32985号公報、特開2010-185072号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム系化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

この他、オキシム系化合物の特定部位に不飽和結合を有する化合物(例えば特開2009

10

20

30

40

50

- 2 4 2 4 6 9 号公報に記載の化合物)、フッ素原子を有するオキシム系化合物(例えば、特開 2 0 1 0 - 2 6 2 0 2 8 号公報に記載されている化合物、特表 2 0 1 4 - 5 0 0 8 5 2 号公報の段落番号 0 3 4 5 に記載されている化合物 2 4、3 6 ~ 4 0、特開 2 0 1 3 - 1 6 4 4 7 1 号公報の段落番号 0 1 0 1 に記載されている化合物 (C - 3) など)が挙げられる。

中でも、好ましいオキシム系化合物としては、オキシムエステル系が挙げられる。

オキシム系化合物は市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、IRGACURE OXE - 0 1 (BASF 社製)、IRGACURE OXE - 0 2 (BASF 社製) - - 、TR - PBG - 3 0 4 (常州強力電子新材料 (株) 製) - - 、DFI - 0 9 1 (ダイソーケミックス (株) 製) などを用いることができる。

10

【 0 0 7 8 】

メタロセン系化合物としては、例えば、特開昭 5 9 - 1 5 2 3 9 6 号公報、特開昭 6 1 - 1 5 1 1 9 7 号公報、特開昭 6 3 - 4 1 4 8 4 号公報、特開平 2 - 2 4 9 号公報、特開平 2 - 2 9 1 号、特開平 2 - 4 7 0 5 号公報、WO 2 0 1 7 / 1 4 6 1 5 2 号公報の段落番号 0 1 5 9 ~ 0 1 5 3 に記載のチタノセン化合物ならびに、特開平 1 - 3 0 4 4 5 3 号公報、特開平 1 - 1 5 2 1 0 9 号公報に記載の鉄 - アレーン錯体を挙げることができる。

メタロセン系化合物としては、市販品を用いることができる。例えば、ビス (メチルシクロペンタジエニル) - Ti - ビス (2 , 6 - ジフルオロフェニル) として、IRGACURE - 7 2 7 (BASF 社製) 等が挙げられ、ビス (シクロペンタジエニル) - ビス (2 , 6 - ジフルオロ - 3 - (ビリ - 1 - イル) フェニル) チタニウムとして、IRGACURE - 7 8 4 (BASF 社製) 等が挙げられる。

20

【 0 0 7 9 】

アシルホスフィン系化合物としては、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、特許第 4 2 2 5 8 9 8 号公報に記載のアシルホスフィンオキサイド系開始剤も用いることができる。

アシルホスフィン系化合物としては、市販品を用いることができる。例えば、市販品である Omnirad - 8 1 9 や Omnirad - TPO (商品名 : いずれも IGM ジャパン製) を用いることができる。

【 0 0 8 0 】

アミノアセトフェノン化合物としては、例えば、特開平 1 0 - 2 9 1 9 6 9 号公報に記載の化合物を用いることができる。また、アミノアセトフェノン系化合物として、3 6 5 nm または 4 0 5 nm 等の長波領域に極大吸収波長がマッチングされた特開 2 0 0 9 - 1 9 1 1 7 9 号公報に記載の化合物も用いることができる。

30

中でも、好ましいアミノアセトフェノン化合物としては、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オンが挙げられる。

アミノアセトフェノン化合物としては、市販品を用いることができる。例えば、市販品である Omnirad - 9 0 7、Omnirad - 3 6 9、および、Omnirad - 3 7 9 (商品名 : いずれも IGM ジャパン製) を用いることができる。

【 0 0 8 1 】

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。

40

粘着剤層 (粘着剤組成物) における光重合開始剤の含有量は、ベースポリマー 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 1 ~ 3 重量部が好ましく、0 . 0 2 ~ 1 重量部がより好ましく、0 . 0 4 ~ 0 . 5 重量部がさらに好ましい。積層体を長期保管する際や、被着体と貼り合わせた後光硬化前の状態で保管する際の粘着剤層の経時的な接着力の変化を抑制する観点から、粘着剤層 (粘着剤組成物) における光重合開始剤の含有量は、3 重量部以下が好ましく、1 重量部以下がより好ましく、0 . 5 重量部以下がさらに好ましい。紫外線照射等により、十分に光硬化を進行させて接着信頼性を高める観点から、粘着剤層 (粘着剤組成物) における光重合開始剤の含有量は、0 . 0 1 重量部以上が好ましく、0 . 0 2 重量部以上がより好ましい。

【 0 0 8 2 】

50

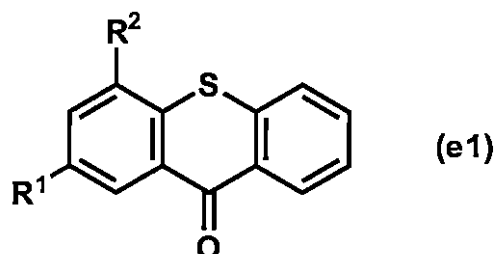
(増感剤)

粘着剤層(粘着剤組成物)は、増感剤を含んでもよい。光重合開始剤と増感剤とを併用することにより、光硬化反応の反応速度を遅らせることができる。したがって、貼り合せ後に、蛍光灯のような可視光線照射下で保存する場合でも初期接着力が低く維持され、リワーク性に優れた積層体を得られる。

【0083】

増感剤は、特に制限されないが、例えば、下記一般式(e1)で表される化合物が挙げられる。

【化1】



10

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ または Cl を示し、 R^1 および R^2 は同一または異なっても良い)

中でも、 R^1 および R^2 が $-CH_2CH_3$ であるジエチルチオキサントンが特に好ましい。

20

【0084】

増感剤は、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。

粘着剤層(粘着剤組成物)における増感剤の含有量は、ベースポリマー100重量部に対して、0~10重量部が好ましく、0.001~10重量部がより好ましく、0.01~5重量部がさらに好ましい。

【0085】

(粘着剤層の形成方法)

粘着剤層を形成する方法としては、反射防止フィルムの表面に粘着剤層を積層することにより形成され得る。粘着剤層は、反射防止フィルムの表面上に形成する直接法を用いてもよく、剥離性を有する表面(剥離面)上にシート状に形成された粘着剤層を反射防止フィルムの表面上に転写する転写法を用いてもよく、これらの方法を組み合わせてもよい。

30

反射防止フィルムの表面に、アンカー層を形成したり、コロナ処理、プラズマ処理等の各種易接着処理を施した後に粘着剤層を形成したりすることができる。また、粘着剤層の表面には易接着処理をおこなってもよい。

上記剥離面としては、剥離ライナーの表面や、剥離処理された基材背面等を利用し得る。粘着剤層の形成に用いた剥離面を有する基剤を、そのままセパレータとしてもよい。剥離処理したセパレータとしては、シリコン剥離ライナーが好ましく用いられる。

例えば、粘着剤層の構成成分および溶媒を含む粘着剤組成物を、反射防止フィルムまたは基材上に、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、パーコート、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、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。

40

【0086】

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、

50

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。

架橋剤によりポリマーに架橋構造を導入した後も、光硬化剤は未反応の状態を維持している。そのため、ベースポリマーと光硬化剤とを含む光硬化性の粘着剤層が形成される。

【0087】

粘着剤層が露出する場合には、実用に供されるまで剥離処理したシート（セパレータ）で粘着剤層を保護してもよい。セパレータの構成材料としては、例えば、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、紙、布、不織布等の多孔質材料、ネット、発泡シート、金属箔、およびこれらのラミネート体等の適宜な薄葉体等を挙げることができるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。

10

プラスチックフィルムとしては、前記粘着剤層を保護し得るフィルムであれば特に限定されず、例えば、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、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、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、ポリウレタンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム等が挙げられる。

セパレータの厚みは、通常5～200μm、好ましくは5～100μm程度である。前記セパレータには、必要に応じて、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の離型剤、シリカ粉等による離型および防汚処理や、塗布型、練り込み型、蒸着型等の帯電防止処理もすることもできる。特に、前記セパレータの表面にシリコン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理等の剥離処理を適宜行うことにより、前記粘着剤層からの剥離性をより高めることができる。

20

なお、上記粘着剤層の形成にあたって用いた、剥離処理したセパレータをそのまま粘着剤層付き反射防止フィルムのセパレータとして用いることができ、工程面における簡略化ができる。

【0088】

（粘着剤層の光硬化）

被着体に粘着剤層付き反射防止フィルムを貼り合わせ後、粘着剤層にエネルギー活性線を照射することにより、粘着剤層を光硬化させる。光硬化性の粘着剤層を用いた反射防止フィルムは、硬化のタイミングを任意に設定可能である。リワークや加工等の処理は、被着体に粘着剤層付き反射防止フィルムを貼設後、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ため、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。

30

【0089】

エネルギー活性線としては、紫外線、可視光、赤外線、X線、線、線、および線等が挙げられる。保管状態における粘着剤層の硬化を抑制可能であり、かつ、粘着剤層の硬化を容易に行うことができることから、エネルギー活性線としては380nm以上450nm以下の波長範囲のエネルギー活性線が好ましい。紫外線（波長380nm未満）よりも長波長のエネルギー活性線を用いることで、紫外線吸収剤を含む反射防止フィルムを用いた場合であっても重合開始剤による光硬化反応が促進し、光硬化後の粘着力の増加による粘着剤の機能を十分に発揮することができる。

40

380nm以上450nm以下の波長範囲のエネルギー活性線の光源としては、ガリウム封入メタルハライドランプ、波長範囲380～440nmを発光するLED光源が好ましい。あるいは、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、白熱電球、キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、ガリウムランプ、エキシマレーザーまたは太陽光を光源とし、バンドパスフィルターを用いて380nmより短波長の光を遮断して用いることもできる。

【0090】

50

エネルギー活性線の照射強度や照射時間は、粘着剤層の組成や厚み等に応じて適宜設定すればよい。剥離強度（密着性）の観点から、 380 nm 以上 450 nm 以下の波長範囲のエネルギー活性線の照射量は、好ましくは、 $1,000\text{ mJ/cm}^2$ 以上であり、より好ましくは $2,000\text{ mJ/cm}^2$ 以上であり、さらに好ましくは $3,000\text{ mJ/cm}^2$ 以上である。また、該エネルギー活性線の照射量は、好ましくは $50,000\text{ J/cm}^2$ 以下であり、より好ましくは $30,000\text{ J/cm}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $10,000\text{ J/cm}^2$ 以下である。該エネルギー活性線の照射量は、例えば、 $1,000\sim 50,000\text{ mJ/cm}^2$ の範囲、または、 $1,000\sim 30,000\text{ mJ/cm}^2$ の範囲、または、 $2,000\sim 30,000\text{ mJ/cm}^2$ の範囲である。

【0091】

<加熱タイプの粘着剤層>

加熱タイプの粘着剤層は、熱処理により被着体に対する接着力が向上し得る。粘着剤層は、熱処理により被着体に対する接着力が向上するものであれば、その組成は特に限定されない。一実施形態の加熱タイプの粘着剤層は、ベースポリマーおよびリワーク向上剤を含む。一実施形態の加熱タイプの粘着剤層は、ベースポリマーおよびシロキサン骨格を有するシリコンオリゴマーを含む。このような粘着剤層は、貼り合わせ時に必須であるオートクレーブ処理等や室温での長期保管により接着力を向上させることができるため、貼り合わせ時に工程を増やさず既存の設備のまま使用することができる。

【0092】

（ベースポリマー）

ベースポリマーとしては、特に制限されず、多様なものを使用できるが、ベースポリマーとしてアクリル系ポリマーを用いることが好ましい。アクリル系ポリマーとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主たるモノマー成分として含むものが好適に用いられる。

【0093】

（１）（メタ）アクリル酸アルキルエステル

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、<光硬化性の粘着剤層>の（ベースポリマー）において使用される（メタ）アクリル酸アルキルエステルを同様に好適に用いることができる。

一実施形態において、アクリル系ポリマーは、好ましくは、アクリル酸 n -ブチル（ $B A$ ）およびアクリル酸2-エチルヘキシル（ $2 E H A$ ）の一方または両方をモノマー成分として含み得る。アクリル系ポリマーのモノマー成分として好ましく用いられ得る他の（メタ）アクリル酸アルキルエステルの例としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル（ $M M A$ ）、メタクリル酸 n -ブチル（ $B M A$ ）、メタクリル酸2-エチルヘキシル（ $2 E H M A$ ）等が挙げられる。

【0094】

一実施形態において、ベースポリマーのモノマー成分として用いられる（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、そのホモポリマーのガラス転移温度が -80 以上 0 以下である。（メタ）アクリル酸アルキルエステルのホモポリマーのガラス転移温度は、好ましくは、 $-70\sim -5$ であり、より好ましくは、 $-60\sim -10$ である。

【0095】

一実施形態において、ベースポリマーのモノマー成分として用いられる（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、ベースポリマーの重量を基準として 80 重量%以上で含有することができる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、ベースポリマーの重量を基準として、好ましくは 85 重量%以上であり、より好ましくは 90 重量%以上である。

好ましい実施形態において、ベースポリマーのモノマー成分として、ホモポリマーのガラス転移温度が -60 以上 0 以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルを 80 重量%以上で含有することができる。

【0096】

（２）共重合性モノマー

一実施形態において、アクリル系ポリマーは、主成分としての（メタ）アクリル酸アルキルエステルに加えて、必要に応じて、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他のモノマー（共重合性モノマー）を更に含んでいてもよい。共重合性モノマーとしては、極性基（例えば、カルボキシ基、水酸基、窒素原子含有環等）を有するモノマーを好適に使用することができる。極性基を有するモノマーは、アクリル系ポリマーに架橋点を導入したり、アクリル系ポリマーの凝集力を高めたりするために役立ち得る。共重合性モノマーは、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。

【 0 0 9 7 】

共重合性モノマーの非限定的な具体例としては、カルボキシ基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー、ヒドロキシ基含有モノマー、スルホン酸基またはリン酸基を含有するモノマー、エポキシ基含有モノマー、シアノ基含有モノマー、イソシアネート基含有モノマー、アミド基含有モノマー、窒素原子含有環を有するモノマー、スクシンイミド系モノマー、マレイミド系モノマー、イタコンイミド系モノマー、（メタ）アクリル酸アミノアルキル系モノマー、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー、ビニルエステル系モノマー、ビニルエーテル系モノマー、芳香族ビニル化合物、オレフィン系モノマー、脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、その他、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル等の複素環含有（メタ）アクリレート、塩化ビニルやフッ素原子含有（メタ）アクリレート等のハロゲン原子含有（メタ）アクリレート、シリコン（メタ）アクリレート等のケイ素原子含有（メタ）アクリレート、テルペン化合物誘導体アルコールから得られる（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等が挙げられる。

酸無水物基含有モノマーとしては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸が挙げられる。

ヒドロキシ基含有モノマーとしては、例えば、（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 2 - ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸 3 - 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、（4 - ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル等が挙げられる。

スルホン酸基またはリン酸基を含有するモノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、2 - （メタ）アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸、2 - ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート等が挙げられる。

エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸グリシジルや（メタ）アクリル酸 - 2 - エチルグリシジリエーテル等のエポキシ基含有アクリレート、アリルグリシジリエーテル、（メタ）アクリル酸グリシジリエーテル等が挙げられる。

シアノ基含有モノマーとしては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ（メタ）アクリレート系モノマーが挙げられる。

イソシアネート基含有モノマーとしては、例えば、2 - イソシアネートエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

アミド基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド；N，N - ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N - ジエチル（メタ）アクリルアミド、N，N - ジプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N - ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N - ジ（n - ブチル）（メタ）アクリルアミド、N，N - ジ（t - ブチル）（メタ）アクリル

10

20

30

40

50

アミド等の N, N - ジアルキル (メタ) アクリルアミド ;

N - メチル (メタ) アクリルアミド、N - エチル (メタ) アクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N - ブチル (メタ) アクリルアミド、N - n - ブチル (メタ) アクリルアミド、N - ヘキシル (メタ) アクリルアミド等の N - アルキル (メタ) アクリルアミド ;

N - ビニルアセトアミド等の N - ビニルカルボン酸アミド類 ;

その他、N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - メチロール (メタ) アクリルアミド、N - エチロール (メタ) アクリルアミド、N - メチロールプロパン (メタ) アクリルアミド、N - メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - メトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - (メタ) アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

10

窒素原子含有環を有するモノマーとしては、例えば、ラクタム環を有するビニル系モノマー (N - ビニル - 2 - ピロリドン、N - メチルビニルピロリドンなどのビニルピロリドン系モノマー ; N - ビニル - 2 - カプロラクタムのような、
- ラクタム環、
- ラクタム環、及び
- ラクタム環などのラクタム環を有するビニルラクタム系モノマーなどのラクタム環を有するビニル系モノマー)、N - ビニルピリジン、N - ビニルピペリドン、N - ビニルピリミジン、N - ビニルピペラジン、N - ビニルピラジン、N - ビニルピロール、N - ビニルイミダゾール、N - ビニルオキサゾール、N - (メタ) アクリロイル - 2 - ピロリドン、N - (メタ) アクリロイルピペリジン、N - (メタ) アクリロイルピロリジン、N - ビニルモルホリン、N - ビニル - 3 - モルホリノン、N - ビニル - 1, 3 - オキサジン - 2 - オン、N - ビニル - 3, 5 - モルホリンジオン、N - ビニルピラゾール、N - ビニルイソオキサゾール、N - ビニルチアゾール、N - ビニルイソチアゾール、N - ビニルピリダジン等が挙げられる。

20

スクシンイミド系モノマーとしては、例えば、N - (メタ) アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、N - (メタ) アクリロイル - 6 - オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N - (メタ) アクリロイル - 8 - オキシヘキサメチレンスクシンイミド等が挙げられる。

マレイミド系モノマーとしては、例えば、マレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - イソプロピルマレイミド、N - ラウリルマレイミド、N - フェニルマレイミド等が挙げられる。

30

イタコンイミド系モノマーとしては、例えば、N - メチルイタコンイミド、N - エチルイタコンイミド、N - ブチルイタコンイミド、N - オクチルイタコンイミド、N - 2 - エチルヘキシルイタコンイミド、N - シクロヘキシルイタコンイミド、N - ラウリルイタコンイミド等が挙げられる。

(メタ) アクリル酸アミノアルキル系モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸アミノエチル、(メタ) アクリル酸アミノプロピル、(メタ) アクリル酸 N, N - ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸 N, N - ジエチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸 t - ブチルアミノエチル、3 - (3 - ピリニジル) プロピル (メタ) アクリレートが挙げられる。

(メタ) アクリル酸アルコキシアルキル系モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸メトキシエチル、(メタ) アクリル酸エトキシエチル、(メタ) アクリル酸プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸ブトキシエチル、(メタ) アクリル酸エトキシプロピル等が挙げられる。

40

ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

ビニルエーテル系モノマーとしては、例えば、メチルビニルエーテルやエチルビニルエーテル等のビニルアルキルエーテルが挙げられる。

芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、
- メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

オレフィン系モノマーとしては、例えば、エチレン、ブタジエン、イソプレン、イソブ

50

チレン等が挙げられる。

脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（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）アクリレート等が挙げられる。

芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0099】

このような共重合性モノマーを使用する場合、その使用量は特に限定されないが、通常はモノマー成分全量の0.01重量%以上とすることが適当である。共重合性モノマーの使用による効果をよりよく発揮する観点から、共重合性モノマーの使用量をモノマー成分全量の0.1重量%以上としてもよく、1重量%以上としてもよい。また、共重合性モノマーの使用量は、モノマー成分全量の50重量%以下とすることができ、40重量%以下とすることが好ましい。これにより、粘着剤の凝集力が高くなり過ぎることを防ぎ、常温（25℃）でのタック感を向上させ得る。

【0100】

本発明の一実施形態において、アクリル系ポリマーは、主成分としての（メタ）アクリル酸アルキルエステルに加えて、必要に応じて、モノマー成分として、上述のようなヒドロキシ基含有モノマー（典型的には、ヒドロキシ基を含有する（メタ）アクリル系モノマー）を含み得る。なかでも好ましい例として、アクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEA）、アクリル酸4-ヒドロキシブチル（4HBA）が挙げられる。ヒドロキシ基含有モノマーの使用により、粘着剤の凝集力や極性を調整し、加熱後粘着力を向上させることができる。また、ヒドロキシ基含有モノマーは、粘着剤層の親水性を高めることで、湿気による透明性低下を抑制するためにも役立ち得る。ヒドロキシ基含有モノマーを含める場合、ヒドロキシ基含有モノマーの使用量は、特に制限されないが、通常、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量を基準として、例えば0.01重量%以上、0.1重量%以上、0.5重量%以上などとすることができる。

【0101】

また、本発明の一実施形態において、アクリル系ポリマーは、主成分としての（メタ）アクリル酸アルキルエステルに加えて、必要に応じて、粘着剤層の凝集力調整等の目的で、多官能性モノマーを含有してもよい。多官能性モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（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、ポリプロピレングリコールジ（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、ペンタエリスリトールジ（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ヘキサ（メタ）アクリレート、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、1,12-ドデカンジオールジ（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、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ブチルジオール（メタ）アクリレート、ヘキシルジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。なかでも、トリメチロールプロパントリ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートを好適に使用することができる。多官能性モノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。多官能性モノマーの使用量は、その分子量や官能基数等により異なるが、通常は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを調製するためのモノマー成分全量に対して0.01重量%～3.0重量%の範囲とすることが適当であり、0.02重量%～2.0重量%としてもよく、0.03重量%～1.0重量%としてもよい。

【0102】

本発明の一実施形態において、ベースポリマーは、共重合性モノマー成分として、カルボキシル基含有モノマーおよび窒素含有モノマーからなる群より選択される少なくとも１種の極性モノマーを含むことができる。

好ましい実施形態において、カルボキシル基含有モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸であってよい。より好ましい実施形態において、カルボキシル基含有モノマーは、アクリル酸（ＡＡ）であってよい。

窒素含有モノマーとしては、上記で例示した、シアノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー、窒素原子含有環を有するモノマー、スクシンイミド系モノマー、マレイミド系モノマー、アミド基含有モノマー、（メタ）アクリル酸アミノアルキル系モノマーなどが挙げられる。

10

本発明の好ましい実施形態において、窒素含有モノマーは、Ｎ－ビニルピロリドン、メチルビニルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミドから選択される少なくとも一種である。より好ましい実施形態において、窒素含有モノマーは、Ｎ－ビニルピロリドンである。

一実施形態において、上記極性モノマーは、ベースポリマーの重量を基準として、０～２０重量％で含まれ得る。

極性モノマーは、ベースポリマーの重量を基準として、好ましくは０．１～１７．５重量％であり、より好ましくは１～１５重量％である。

アクリル系ポリマーを得る方法は特に限定されず、＜光硬化性の粘着剤層＞のベースポリマーとしてのアクリル系ポリマーと同様に製造することができる。

20

【０１０３】

（架橋剤）

粘着剤層に適度の凝集力を持たせる観点から、加熱タイプの粘着剤層を構成するベースポリマーにおいても架橋構造が導入されることが好ましい。

架橋剤としては、＜光硬化性の粘着剤層＞において用いられる（架橋剤）を同様に好適に使用することができる。

加熱タイプの粘着剤層においては、中でも特に、架橋剤として少なくともイソシアネート系架橋剤を用いる態様が好ましい。加熱後凝集力が高く、かつ粘着力上昇比が大きい粘着シートを実現しやすくする観点から、いくつかの態様において、ベースポリマー１００重量部に対するイソシアネート系架橋剤の使用量は、例えば５重量部以下とすることができ、３重量部以下としてもよく、１重量部以下としてもよく、０．７重量部以下としてもよく、０．５重量部以下としてもよい。

30

シリコンオリゴマーまたは他の粘着力上昇遅延剤を含む組成の粘着剤では、架橋剤の使用量が多過ぎないことは、粘着剤の流動性を利用して粘着力上昇遅延剤の使用効果をよりよく発現させる観点からも有利となり得る。

【０１０４】

ベースポリマーの重量平均分子量（ M_w ）は５０万～２５０万であってよい。一実施形態において、ベースポリマーの重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは、７０万～２７０万であり、より好ましくは、８０万～２５０万であり得る。

【０１０５】

40

（リワーク向上剤）

加熱タイプの粘着剤層は、ベースポリマーとともにリワーク向上剤を含むことが好ましい。

リワーク向上剤は、極性基を有し、ガラス界面に相互作用しやすく、ガラス界面に偏析しやすい化学物質である。前記リワーク向上剤としては、例えば、ＥＯ（エチレンオキシ）やＰＯ（プロピレンオキシ）などのアルキレンオキシ基を有するジオール、パーフルオロアルキル基を有するオリゴマー、反応性シリル基を有するポリエーテル化合物、およびエーテル基含有ポリシロキサンなどが挙げられる。前記ポリエーテル化合物は、例えば、特開２０１０－２７５５２２号公報に開示されているものを用いることができる。

前記反応性シリル基を有するポリエーテル化合物としては、例えば、カネカ社製のＭＳ

50

ポリマー S 2 0 3、S 3 0 3、S 8 1 0；S I L Y L E S T 2 5 0、E S T 2 8 0；S A T 1 0、S A T 2 0 0、S A T 2 2 0、S A T 3 5 0、S A T 4 0 0、旭硝子社製の E X C E S T A R S 2 4 1 0、S 2 4 2 0 又は S 3 4 3 0 等が挙げられる。

前記エーテル基含有ポリシロキサンとしては、例えば、信越化学工業株式会社製の、ポリエーテル変性シリコンオイル K F - 3 5 3、K F - 3 5 1 A、K F - 3 5 2 A 等が挙げられる。

本発明の一実施形態において、リワーク向上剤は、上述のアクリル系ポリマー 1 0 0 重量部に対し、0 . 1 ~ 2 0 重量部で含まれ得る。本発明の実施形態において、リワーク向上剤は、上述のアクリル系ポリマー 1 0 0 重量部に対し、好ましくは、0 . 2 5 ~ 1 0 重量部で含まれ、より好ましくは、0 . 5 ~ 5 重量部で含まれ得る。粘着剤層に含まれるシリコンオリゴマーの含量が上記の範囲内であると、初期粘着力を抑制することができ、より高い加熱後粘着力を得ることができる。

【 0 1 0 6 】

(シリコンオリゴマー)

加熱タイプの粘着剤層は、ベースポリマーとともにシロキサン骨格を有するシリコンオリゴマーを含むことが好ましい。

シリコンオリゴマーは、シロキサン構造の低極性および運動性によって、初期粘着力の抑制および粘着力上昇比の向上に寄与する粘着力上昇遅延剤として機能し得る。シリコンオリゴマーとしては、側鎖にシロキサン構造を有するポリマーが好ましく用いられ得る。

【 0 1 0 7 】

本発明において用いられるシリコンオリゴマーは、そのガラス転移温度 (T g) が - 5 0 以上 1 0 0 以下の範囲のものである。本発明の一実施形態において、シリコンオリゴマーの T g は、好ましくは - 3 0 以上 7 0 以下であり、より好ましくは、- 2 0 以上 6 0 以下であってよい。シリコンオリゴマーの T g が上記範囲内であると、初期の低粘着性と使用時の粘着力の上昇 (強粘着性) とを高レベルで両立することができる。

【 0 1 0 8 】

本発明において用いられるシリコンオリゴマーは、その重量平均分子量 M w が 1 0 0 0 0 以上 3 0 0 0 0 0 以下の範囲のものである。本発明の一実施形態において、シリコンオリゴマーの重量平均分子量 M w は、好ましくは 1 2 5 0 0 以上 2 5 0 0 0 0 0 以下であり、より好ましくは 1 5 0 0 0 以上 2 0 0 0 0 0 0 以下であってよい。シリコンオリゴマーの重量平均分子量 M w が上記範囲内であると、粘着剤層内における相溶性や移動性を適度な範囲に調節しやすく、初期の低粘着性と使用時の強粘着性とを高レベルで両立する粘着シートを実現しやすくなる。

【 0 1 0 9 】

本発明の好ましい実施形態において、シリコンオリゴマーは、T g が - 7 0 以上 3 0 以下であり、側鎖のシリコン官能基当量が 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 g / m o l であり、重量平均分子量 M w が 1 0 0 0 0 以上 3 0 0 0 0 0 以下であってよい。

【 0 1 1 0 】

本発明の一実施形態において、シリコンオリゴマーは、(i) ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーと、(i i) ホモポリマーのガラス転移温度が - 7 0 以上 1 8 0 以下のモノマーとをモノマー成分として含み得る。

【 0 1 1 1 】

(i) ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマー

シリコンオリゴマーに用いることができるポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーは、特に限定されず、ポリオルガノシロキサン骨格を有する任意のモノマーを用いることができる。ポリオルガノシロキサン骨格としては、例えば、トリメチルシロキサン (T M)、ジメチルシロキサン (D M)、ポリオキシエチルメチルシロキサン (E O M) などが挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

30

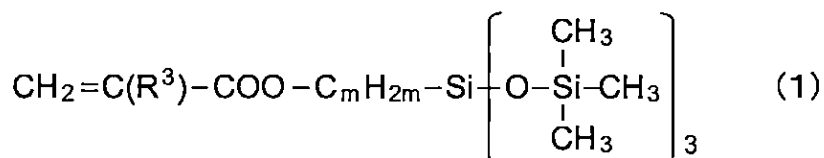
40

50

【 0 1 1 2 】

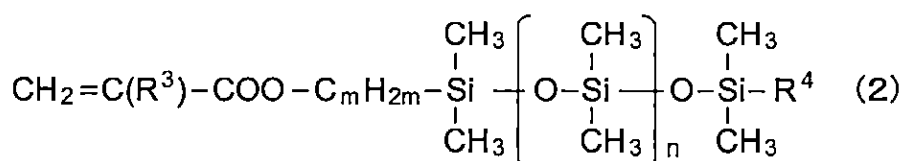
ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーとしては、例えば、下記一般式（１）または（２）で表される化合物を用いることができる。より具体的には、信越化学工業株式会社製の片末端反応性シリコンオイルとして、X - 2 2 - 1 7 4 A S X、X - 2 2 - 2 4 2 6、X - 2 2 - 2 4 7 5、K F - 2 0 1 2、X - 2 2 - 1 7 4 B X、X - 2 2 - 2 4 0 4 などが挙げられる。ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーは、１種を単独でまたは２種以上を組み合わせ使用することができる。

【 化 2 】



10

【 化 3 】



20

ここで、上記一般式（１）、（２）中の R^3 は水素またはメチルであり、 R^4 はメチル基または１価の有機基であり、 m および n は０以上の整数である。

【 0 1 1 3 】

シリコンオリゴマーは、その側鎖のシリコン官能基当量が $1000 \sim 20000 \text{ g/mol}$ であることが好ましい。シリコンオリゴマーの側鎖のシリコン官能基当量は、好ましくは $1200 \sim 18000 \text{ g/mol}$ であり、より好ましくは $1500 \sim 15000 \text{ g/mol}$ であってよい。シリコンオリゴマーの側鎖のシリコン官能基当量が上記範囲内であると、粘着剤層内における相溶性（例えば、ベースポリマーとの相溶性）や移動性を適度な範囲に調節しやすく、初期の低粘着性と使用時の強粘着性とを高レベルで両立する粘着シートを実現しやすくなる。

30

【 0 1 1 4 】

ここで、「官能基当量」とは、官能基１個当たりに結合している主骨格（例えばポリジメチルシロキサン）の重量を意味する。標記単位 g/mol に関しては、官能基 1 mol と換算している。ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーの官能基当量は、例えば、核磁気共鳴（NMR）に基づく ^1H -NMR（プロトンNMR）のスペクトル強度から算出することができる。 ^1H -NMRのスペクトル強度に基づく、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーの官能基当量（ g/mol ）の算出は、 ^1H -NMRスペクトル解析に係る一般的な構造解析手法に基づいて、必要であれば日本国特許第5951153号公報の記載を参照して行うことができる。

40

【 0 1 1 5 】

なお、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーとして官能基当量が異なる２種類以上のモノマーを用いる場合、モノマーの官能基当量としては、算術平均値を用いることができる。すなわち、官能基当量が異なる n 種類のモノマー（モノマー S 1 1、モノマー S 1 2、・・・モノマー S 1 n ）からなるモノマー S 1 の官能基当量は、下記式により計算することができる。

モノマー S 1 の官能基当量（ g/mol ）＝（モノマー S 1 1 の官能基当量 × モノマー S 1 1 の配合量 + モノマー S 1 2 の官能基当量 × モノマー S 1 2 の配合量 + ・・・ + モノマー S 1 n の官能基当量 × モノマー S 1 n の配合量）／（モノマー S 1 1 の配合量 + モノマー S 1 2 の配合量 + ・・・ + モノマー S 1 n の配合量）

50

【0116】

ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーの含有量は、シリコーンオリゴマーを調製するための全モノマー成分に対して、例えば5重量%以上であってよく、粘着力上昇遅延剤としての効果をよりよく発揮する観点から10重量%以上とすることが好ましく、15重量%以上としてもよい。いくつかの態様において、上記モノマーの含有量は、例えば20重量%以上であってよい。また、ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーの含有量は、重合反応性や相溶性の観点から、シリコーンオリゴマーを調製するための全モノマー成分に対して、60重量%以下とすることが適当であり、50重量%以下としてもよく、40重量%以下としてもよく、30重量%以下としてもよい。ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーの含有量が上記範囲内にあると、初期の低粘着性と使用時の粘着力の上昇（強粘着性）とを高レベルで両立する粘着シートを実現しやすくなる。

10

【0117】

(2) ホモポリマーのガラス転移温度が - 70 以上 180 以下のモノマー

シリコーンオリゴマーは、上記ポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーと共重合可能な(メタ)アクリル系モノマーまたは他の共重合性モノマーを含むことが好ましい。シリコーンオリゴマーに用いることができる共重合可能な(メタ)アクリル系モノマーまたは他の共重合性モノマーとしては、ホモポリマーのガラス転移温度が - 70 以上 180 以下のモノマーを用いることができ、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられるが、これらに限定されない。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、メチルメタクリレート(MMA)、ブチルメタクリレート(BMA)、2-エチルヘキシルメタクリレート(2-EHMA)、ブチルアクリレート(BA)、2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)が挙げられ、脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、2-(3-ヒドロキシメチル)-アダマンタン-1-イル)メトキシ-2-オキソエチルメタクリレート(2EHAMA)、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(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、1-アダマンチル(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されない。本発明の一実施形態において、2-(3-ヒドロキシメチル)-アダマンタン-1-イル)メトキシ-2-オキソエチルメタクリレート(2EHAMA)、およびイソボルニルメタクリレート(IBXMA)から選択される少なくとも1種をモノマー成分として含有し得る。本発明の別の実施形態において、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートおよびシクロヘキシルメタクリレートから選択される少なくとも1種をモノマー成分として含有し得る。これらのモノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

30

【0118】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび上記脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルの使用量は、シリコーンオリゴマーを調製するための全モノマー成分に対して、例えば10重量%以上95重量%以下であってよく、20重量%以上95重量%以下であってよく、30重量%以上90重量%以下であってよく、40重量%以上90重量%以下であってよく、50重量%以上85重量%以下であってよい。

40

【0119】

シリコーンオリゴマーを構成するモノマー成分としてポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーとともに含まれ得るモノマーの他の例として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルに用いられ得るモノマーとして上記で例示したカルボキシル基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー、ヒドロキシ基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、シアノ基含有モノマー、イソシアネート基含有モノマー、アミド基含有モノマー、窒素原子含有環を有するモノマー、スクシンイミド骨格を有するモノマー、マレイミド類、イタコンイミド類、(メタ)アクリル酸アミノアルキル類、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、オレフィン類、芳香族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、複素環含有(メタ)アクリレート、ハロゲン原子含有(メタ)アクリレート、テルペン化合物誘導体アルコ

50

ールから得られる(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0120】

シリコーンオリゴマーを構成するモノマー成分としてモノマーとともに含まれ得るモノマーのさらに他の例として、エチレングリコールジ(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、トリエチレングリコールジ(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、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート；ポリオキシアルキレン骨格を有するモノマー、例えばポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレン鎖の一方の末端に(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基等の重合性官能基を有し、他方の末端にエーテル構造(アルキルエーテル、アリールエーテル、アリールアルキルエーテル等)を有する重合性ポリオキシアルキレンエーテル；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシプロピル等の(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル；(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩等の塩；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリル酸エステル等の多価(メタ)アクリレート；塩化ビニリデン、(メタ)アクリル酸-2-クロロエチル等のハロゲン化ビニル化合物；2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン基含有モノマー；(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリル酸-2-アジリジニルエチル等のアジリジン基含有モノマー；(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、ラクトン類と(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチルとの付加物等の水酸基含有ビニルモノマー；フッ素置換(メタ)アクリル酸アルキルエステル等の含フッ素ビニルモノマー；2-クロロエチルビニルエーテル、モノクロロ酢酸ビニル等の反応性ハロゲン含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、2-メトキシエトキシトリメトキシシランのような有機ケイ素含有ビニルモノマー；その他、ビニル基を重合したモノマー末端にラジカル重合性ビニル基を有するマクロモノマー類；等を挙げることができる。これらは、1種を単独であるいは組み合わせることができる。

【0121】

シリコーンオリゴマーの調製に用いられるモノマー成分がポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーおよび(メタ)アクリル系モノマーを含む態様において、上記モノマー成分全体に占めるポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーと(メタ)アクリル系モノマーとの合計量は、例えば50重量%以上であってよく、70重量%以上でもよく、85重量%以上でもよく、90重量%以上でもよく、95重量%以上でもよく、実質的に100重量%でもよい。

【0122】

上記モノマー成分に含まれる(メタ)アクリル系モノマーの組成は、例えば、当該(メタ)アクリル系モノマーの組成に基づくガラス転移温度 T_{m1} が0より高くなるように設定することができる。ここで、(メタ)アクリル系モノマーの組成に基づくガラス転移温度 T_{m1} とは、シリコーンオリゴマーの調製に用いられるモノマー成分のうち(メタ)アクリル系モノマーのみの組成に基づいて、Foxの式により求められる T_g をいう。 T_{m1} は、シリコーンオリゴマーの調製に用いられるモノマー成分のうち(メタ)アクリル系モノマーのみを対象として、上述したFoxの式を適用し、各(メタ)アクリル系モノマーのホモポリマーのガラス転移温度と、当該(メタ)アクリル系モノマーの合計量に占める各(メタ)アクリル系モノマー重量分率とから算出することができる。ガラス転移温度 T_{m1} が0より高いシリコーンオリゴマーによると、初期粘着力が抑制されやすい。また、ガラス転移温度 T_{m1} が0より高いシリコーンオリゴマーPsを用いることにより、粘着力上昇比の大きい粘着シートが得られやすい。

【 0 1 2 3 】

いくつかの態様において、 T_{m1} は、 -20 以上でもよく、 -10 以上でもよく、 0 以上でもよく、 10 以上でもよい。 T_{m1} が高くなると、貼付け初期の粘着力は、概して、よりよく抑制される傾向にある。また、 T_{m1} は、例えば 90 以下でもよく、 80 以下でもよく、 70 以下または 70 未満でもよい。 T_{m1} が低くなると、加熱による粘着力上昇が容易化する傾向にある。ここに開示される技術は、 T_{m1} が、例えば $-20 \sim 90$ 、または $-10 \sim 80$ 、または $0 \sim 70$ の範囲にあるシリコンオリゴマー P s を用いて好ましく実施され得る。

【 0 1 2 4 】

シリコンオリゴマーは、例えば、上述したモノマーを、溶液重合法、エマルジョン重合法、バルク重合法、懸濁重合法、光重合法等の既知の手法により重合させることで作製することができる。

10

【 0 1 2 5 】

シリコンオリゴマーの分子量を調整するために連鎖移動剤を用いることができる。使用する連鎖移動剤の例としては、オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、 t -ノニルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、 γ -チオグリセロール等のメルカプト基を有する化合物；チオグリコール酸、チオグリコール酸メチル、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸 t -ブチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸イソオクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのチオグリコール酸エステル、ネオペンチルグリコールのチオグリコール酸エステル、ペンタエリスリトールのチオグリコール酸エステル等のチオグリコール酸エステル類； γ -メチルスチレンダイマー；等が挙げられる。

20

【 0 1 2 6 】

連鎖移動剤の使用量としては、特に制限されないが、通常、モノマー100重量部に対して、連鎖移動剤を0.05重量部～20重量部、好ましくは、0.1重量部～15重量部、さらに好ましくは0.2重量部～10重量部含有する。このように連鎖移動剤の添加量を調整することで、好適な分子量のシリコンオリゴマー P s を得ることができる。なお、連鎖移動剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる使用することができる。

【 0 1 2 7 】

30

本発明の一実施形態において、シリコンオリゴマーは、上述のアクリル系ポリマー100重量部に対し、0.1～20重量部で含まれ得る。本発明の実施形態において、シリコンオリゴマーは、上述のアクリル系ポリマー100重量部に対し、好ましくは、0.25～10重量部で含まれ、より好ましくは、0.5～5重量部で含まれ得る。粘着剤層に含まれるシリコンオリゴマーの含量が上記の範囲内であると、初期粘着力を抑制することができ、より高い加熱後粘着力を得ることができる。

【 0 1 2 8 】

なお、上述のようなシリコンオリゴマーは、粘着剤層に配合されることで、粘着力上昇遅延剤として好ましく機能し得る。ここで、シリコンオリゴマーが粘着力上昇遅延剤として機能するのは、被着体への貼付け前から貼付け初期の粘着シートにおいては粘着剤層の表面に存在するシリコンオリゴマーによって初期粘着力が抑制され、貼付け後の経時や加熱等により粘着剤が流動することで粘着剤層表面におけるシリコンオリゴマーの存在量が減少してシリコンオリゴマーが粘着剤と相溶し、粘着力が上昇するためと考えられる。ただし、本発明は当該メカニズムに限定されるものではない。したがって、ここに開示される技術における上記粘着力上昇遅延剤としては、シリコンオリゴマーに代えて、あるいはシリコンオリゴマーと組み合わせる、同種の機能を発揮し得る他の材料が用いられ得る。

40

そのような材料の非限定的な例として、分子内にポリオキシアルキレン構造を有するポリマー（以下「ポリマー P o」ともいう。）が挙げられる。ポリマー P oは、例えば、ポリオキシアルキレン骨格を有するモノマーに由来するモノマー成分を含む重合体であり得

50

る。具体例としては、上述のようなポリオキシアルキレン骨格を有するモノマーのいずれか１種の単独重合体や２種以上の共重合体、ポリオキシアルキレン骨格を有するモノマーの１種または２種以上と他のモノマー（例えば、（メタ）アクリル系モノマー）との共重合体等をポリマーＰｏとして使用し得る。

ポリオキシアルキレン骨格を有するモノマーの使用量は、特に限定されないが、例えば、上述したシリコンオリゴマーにおけるポリオルガノシロキサン骨格を有するモノマーの使用量を、ポリマーＰｏにおけるポリオキシアルキレン骨格を有するモノマーの使用量にも適用することができる。また、粘着剤層におけるポリマーＰｏの使用量は、特に限定されないが、例えば、上述したベースポリマーに対するシリコンオリゴマーＰｓの使用量を、ベースポリマーに対するポリマーＰｏの使用量にも適用することができる。あるいは、上述したベースポリマーに対するシリコンオリゴマーの使用量のうち一部（例えば、シリコンオリゴマーの全使用量のうち５重量％～９５重量％程度、または１５重量％～８５重量％程度、または３０重量％～７０重量％程度）をポリマーＰｏに置き換えてもよい。

【０１２９】

本発明の一実施形態において、シリコンオリゴマーの溶融温度は、－２０～１２０であってよい。本発明の別の実施形態において、シリコンオリゴマーの溶融温度は、－１０～９０、０～８０であってよい。

【０１３０】

（粘着剤層の形成）

上記加熱タイプの粘着剤層を形成する方法としては、特に制限されず、＜光硬化性の粘着剤層＞における（粘着剤層の形成方法）と同様の方法が使用できる。

粘着剤層の加熱乾燥後も、粘着剤層は被着体との接着力が小さいため、リワークが容易である。粘着剤層を形成するための加熱乾燥条件によっては粘着剤層の接着力が大きくなる場合がある。かかる観点で、加熱乾燥温度は、好ましくは５０～２００（より好ましくは７０～１７０）、乾燥時間は、好ましくは２０秒～５分（より好ましくは４０秒～３分）とすることが好ましい。

（粘着剤層の熱処理）

被着体に粘着剤層付き反射防止フィルムを貼り合わせ後、粘着剤層を熱処理することにより、粘着剤層の接着力を増加させる。

熱処理の条件は、例えば、２０～８０で１～１００時間（好ましくは２０～８０で１～４８時間、さらに好ましくは２５～８０で１～４８時間）である。

【０１３１】

＜その他の成分＞

（１）シランカップリング剤

上記光硬化性の粘着剤層および加熱タイプの粘着剤層には、さらに、シランカップリング剤を含有することできる。シランカップリング剤を用いることにより、耐久性を向上させることができる。シランカップリング剤としては、任意の適切な官能基を有するものを用いることができる。具体的には、官能基としては、例えば、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、（メタ）アクリロキシ基、アセトアセチル基、イソシアネート基、スチリル基、ポリスルフィド基等が挙げられる。具体的には、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤；－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤；－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（アミノエチル）－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；－メルカプ

10

20

30

40

50

トプロピルメチルジメトキシシランなどのメルカプト基含有シランカップリング剤；p-スチリルトリメトキシシラン等のスチリル基含有シランカップリング剤；-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネート基含有シランカップリング剤；ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド等のポリスルフィド基含有シランカップリング剤などが挙げられる。シランカップリング剤は、例えば、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを好適に用いることができる。

【0132】

前記シランカップリング剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、ベースポリマー100重量部に対し、前記シランカップリング剤0.001~5重量部が好ましく、さらには0.01~1重量部が好ましく、さらには0.02~1重量部がより好ましく、さらには0.05~0.6重量部が好ましい。

【0133】

(2) その他の添加剤

上記光硬化性の粘着剤層および加熱タイプの粘着剤層には、上記で例示した各成分の他に、粘着性付与剤、レベリング剤、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、帯電防止剤、光安定剤、防腐剤等の粘着剤に使用され得る公知の添加剤を、本発明の特性を損なわない範囲で含有していてもよい。

【0134】

<紫外線吸収剤>

紫外線吸収剤は、パネル内の発光素子の劣化を防ぐことを主目的として反射防止フィルムおよび粘着剤層の少なくとも一つに含まれる。一定の紫外線吸収をするために、薄い層であるほど添加量を増やす必要がある。一方、添加量が増えると、紫外線吸収剤がブリードする場合がある。したがって、十分な紫外線吸収効果を発揮させつつ、ブリードを抑制する観点から、紫外線吸収剤は、反射防止フィルムに含まれることが好ましく、より好ましくは反射防止フィルムを構成する透明樹脂フィルムに含まれる。

【0135】

紫外線吸収剤は、特に限定されず、各種のものを使用できる。具体的には、ベンゾフェノン系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、シアノアクリレート系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、およびトリアジン系化合物が挙げられる。紫外線吸収剤は、1種を単独又は2種以上を選択して用いることができる。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物が好ましく、特に、トリアジン系化合物がより好ましい。トリアジン系化合物は少ない添加量で十分な紫外線吸収効果が得られ、製膜時のブリードアウト等を防止できる。

【0136】

ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、1,4-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノン)-ブタン等が挙げられる。

【0137】

シュウ酸アニリド系化合物としては、例えば、N-(2-エチルフェニル)-N-(2-エトキシ-フェニル)シュウ酸アミド、N-(2-ドデシルフェニル)-N-(2-エトキシ-フェニル)シュウ酸アミド等が挙げられる。

【0138】

シアノアクリレート系化合物としては、例えば、オクチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 9 】

ベンゾトリアゾール系化合物としては、例えば、2 - (3 , 5 - ジ - t e r t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - ドデシル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - (2 - メチルオクタノ - 2 - イル) - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - t e r t - メチル - 5 - (オクトキシカルボニルエチル) - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 , 2 ' - メチレンビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール]、2 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - p - クレゾール、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 , 6 - ビス (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノール、2 - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - 4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール、2 - [5 - クロロ (2 H) - ベンゾトリアゾール - 2 - イル] - 4 - メチル - 6 - (t e r t - ブチル) フェノール、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノール、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - メチル - 6 - (3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタルイミジルメチル) フェノール、メチル 3 - (3 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート / ポリエチレングリコール 3 0 0 の反応生成物、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 6 - (直鎖及び側鎖ドデシル) - 4 - メチルフェノール、2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ビス (, - ジメチルベンジル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、3 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ - C 7 - 9 側鎖及び直鎖アルキルエステル、2 , 2 - メチレンビス [6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノール] 等が挙げられる。

【 0 1 4 0 】

トリアジン系化合物としては特に限定されず、各種のものを使用できる。例えば、W O 2 0 0 5 / 1 0 9 0 5 2 号公報、特開 2 0 0 9 - 5 2 0 2 1 号に記載のトリアジン系化合物を好適に使用できる。例えば、2 , 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - エトキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジフェニル - (2 - ヒドロキシ - 4 - プロポキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジフェニル - (2 - ヒドロキシ - 4 - ブトキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ベンジルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ブトキシエトキシ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス [2 - ヒドロキシ - 4 - ブトキシフェニル] - 6 - (2 , 4 - ジブトキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - アルキルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) - 5 - - クミルフェニル] - s - トリアジン骨格 (アルキルオキシ ; オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシなどの長鎖アルキルオキシ基) を有する紫外線吸収剤、2 , 4 , 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 , 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - ベンジルオキシフェニル) - 1 , 3

、5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 4 - (1 - (2 - エトキシヘキシルオキシ) - 1 - オキソプロパン - 2 - イルオキシ)フェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - ヘキシルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - ベンジルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - ブトキシエトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - プロポキシエトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - メトキシカルボニルプロピルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - エトキシカルボニルエチルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - (1 - (2 - エトキシヘキシルオキシ) - 1 - オキソプロパン - 2 - イルオキシ)フェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - アルキルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) - 5 - クミルフェニル] - s - トリアジン骨格(アルキルオキシ; オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシなどの長鎖アルキルオキシ基)を有する紫外線吸収剤が挙げられる。

10

【0141】

20

トリアジン系化合物の市販品として、チヌビン1577、チヌビン460、チヌビン477(BASFジャパン製)が挙げられる。ベンゾトリアゾール系化合物の市販品として、アデカスタブラA-31(ADEKA製)等が挙げられる。

【0142】

紫外線吸収剤の含有量は特に制限されない。

例えば、透明樹脂フィルムに紫外線吸収剤が含まれる場合の紫外線吸収剤の含有量は、透明樹脂フィルムの重量(100重量%)に対して、0.01~5重量%が好ましく、0.01~4重量%がより好ましく、0.05~3重量%が更に好ましい。

例えば、粘着剤層に紫外線吸収剤が含まれる場合の紫外線吸収剤の含有量は、アクリル系ポリマー100重量部に対して、1~10重量%が好ましく、3~10重量%がより好ましく、3~8重量%がさらに好ましい。

30

【0143】

<光線透過率>

反射防止フィルムは、粘着剤層の380nmから780nmの光線透過率が20~85%であることが好ましい。粘着剤層がこのような透過性を有することにより、反射光を吸収する利点がある。なお、「380nmから780nmの光線透過率が20~85%である」とは、380nmから780nmの波長領域全体にわたって、各波長における光線透過率が20~85%であることを指す。粘着剤層の光線透過率は、例えば、基板上に粘着剤層を形成した積層体の透過率と基板の透過率とをそれぞれ測定し、基板の透過率の値を100%とした場合の相対値として算出することができる。光線透過率は分光光度計を用いて測定することができる。

40

粘着剤層の380nmの光線透過率が70%以下であることが好ましい。

【0144】

<粘着剤層付き反射防止フィルムの用途>

粘着剤層付き反射防止フィルムが貼り合わせられる被着体は、例えば、自発光型表示装置のパネルである。積層体は被着体の全面に貼り合わせられてもよく、一部分にのみ選択的に貼り合わせられてもよい。また、被着体の全面に積層体を貼り合わせ後、必要としない箇所の積層体を切断し、剥離除去してもよい。接着力増加処理前であれば、積層体は被着体表面に仮着された状態であるため、被着体の表面から積層体を容易に剥離除去できる。

上記実施形態の粘着剤層付き反射防止フィルムは、実用に際して他の光学層と積層した

50

光学フィルムとして用いることができる。光学層については特に限定はないが、例えばウインドウガラスなどが挙げられる。

上記実施形態の粘着剤層付き反射防止フィルムまたは光学フィルムは、有機ＥＬ表示装置、マイクロＬＥＤなどの自発光型表示装置に好ましく用いることができる。すなわち、本発明の一実施形態によれば、上記実施形態の粘着剤層付き反射防止フィルムを含む自発光型表示装置が提供される。一実施形態の自発光型表示装置は、視認側のパネル上に、上記実施形態の粘着剤層付き反射防止フィルムを有する。一実施形態の自発光型表示装置は、視認側のパネル表面のバリア層直上に、上記実施形態の粘着剤層付き反射防止フィルムを有する。一実施形態の自発光型表示装置は視認側のパネル表面に、粘着剤層を介して反射防止フィルムが積層された構造を有する。

10

本実施形態の粘着剤層付き反射防止フィルムは、従来より外光反射防止のためにパネル上に配置されていた円偏光板および偏光板を代替し得る。したがって、一実施形態の自発光型表示装置は円偏光板および偏光板を含まない。

【０１４５】

本発明の一実施形態は、自発光型表示装置の製造方法に関する。該製造方法は、パネル上に前記粘着剤層を介して粘着剤層付き反射防止フィルムを配置し、前記粘着剤層の接着力増加処理をすることを含む。

光硬化性の粘着剤層の場合、エネルギー活性線の照射方向は特に制限されないが、パネルは配線等により光を透過しないの点で反射防止層側から照射することが好ましい。

【実施例】

20

【０１４６】

以下、本発明について実施例を参照して詳述するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。なお、特記しない限り、各例中の部および％はいずれも重量基準である。以下に特に規定のない室温放置条件は全て２３　６５％ＲＨである。

【０１４７】

また、各物性の測定は、以下の方法により行った。

<重量平均分子量>

ベースポリマーの重量平均分子量（ポリスチレン換算）は、ＧＰＣ（東ソー製「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」）を用い下記の条件により測定した。

サンプル濃度：０．２重量％（テトラヒドロフラン溶液）

30

サンプル注入量：１０μｌ

溶離液：ＴＨＦ

流速：０．６ｍｌ／ｍｉｎ

測定温度：４０

サンプルカラム：ＴＳＫguardcolumn SuperHZ-H（１本）＋ＴＳＫgel SuperHZM-H（２本）

参照カラム：ＴＳＫgel SuperH-RC（１本）

検出器：ＲＩ

【０１４８】

〔反射防止フィルムの作製〕

40

<反射防止フィルム１>

コニカミノルタ株式会社製のＴＡＣフィルム（製品名：ＫＣ２ＵＡ、厚み：２５μｍ、紫外線吸収剤を含有）の片面にハードコート処理によりアクリル樹脂からなるハードコート（ＨＣ）層（厚み：７μｍ）を形成することにより、ＨＣ－ＴＡＣフィルム（厚み：３２μｍ）を得た。

このＨＣ－ＴＡＣフィルムのＨＣ層表面に、ＳｉＯ_xからなる密着層（厚み：１０ｎｍ）をスパッタリングにより形成し、さらに、当該密着層上にＮｂ₂Ｏ₅膜（高屈折率層）、ＳｉＯ₂膜（低屈折率層）、Ｎｂ₂Ｏ₅膜（高屈折率層）、およびＳｉＯ₂膜（低屈折率層）を順次製膜することにより、反射防止層（厚みまたは光学膜厚：２００ｎｍ）を形成した。さらに、反射防止層上にパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化

50

合物からなる防汚層（厚み：10 nm）を形成し、反射防止フィルム1を作製した。

【0149】

[実施例1～2、比較例1：光硬化性粘着剤層付き反射防止フィルムの作製]

1. アクリル系ポリマーの重合

<アクリル系ポリマー（A1）>

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、2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）63重量部、N-ビニルピロリドン（NVP）15重量部、メチルメタクリレート（MMA）9重量部、およびヒドロキシエチルアクリレート（HEA）13重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル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、重量平均分子量（Mw）が120万のアクリル系ポリマー（A1）の溶液を得た。

【0150】

2. 光硬化性粘着剤組成物の調製

<粘着剤組成物1～3>

アクリル系ポリマーの溶液に、カーボンブラック顔料分散剤、架橋剤、光硬化剤、光重合開始剤、および必要に応じて増感剤を添加し、均一に混合して、下記表1に示す組成の粘着剤組成物を調製した。なお、表1における添加量は、アクリル系ポリマーの溶液の固形分（100重量部）に対する添加量（重量部）である。

用いた架橋剤、光硬化剤、光重合開始剤、およびカーボンブラック顔料分散剤の詳細は以下の通りである。

（架橋剤）

B1：タケネートD110N（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の75%酢酸エチル溶液；三井化学製）

（光重合開始剤）

C1：Omni-rad 819（アシルホスフィン系化合物：ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド；IGMジャパン製；380 nmの波長におけるモル吸光係数828 [L/(mol・cm)]）

C2：Omni-rad 907（アミノアセトフェノン系化合物；2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン；IGMジャパン製；380 nmの波長におけるモル吸光係数：28.8 [L/(mol・cm)]）

（光硬化剤）

D1：APG 700（ポリプロピレングリコール#700（n=12）ジアクリレート；官能基当量404 g/eq）

（増感剤）

E1：KAYACURE DETX-S（ジエチルチオキサントン；日本化薬社製）

（分散剤）

F1：MHI ブラック#273（カーボンブラック顔料分散剤；御国色素株式会社製；固形分17.6%）

【0151】

【表1】

表1

粘着剤組成物 No.	粘着剤組成											
	アクリル系 ポリマー		架橋剤		光重合開始剤		光硬化剤		増感剤		顔料分散剤	
	種類	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	
1	A1	B1	2.5	C1	0.1	D1	30	-	-	F1	0.2	
2	A1	B1	2.5	C1	1	D1	30	-	-	F1	0.2	
3	A1	B1	2.5	C2	0.1	D1	30	E1	0.1	F1	0.2	

10

20

30

40

50

【 0 1 5 2 】

3. 粘着剤組成物の塗布および架橋

上記で得た粘着剤組成物を、シリコン系剥離剤で処理された厚さ $38\ \mu\text{m}$ の基材（ポリエチレンテレフタレートフィルム）の表面に、ファウンテンコートで均一に塗工し、 130°C の空気循環式恒温オーブンで1分間乾燥し、基材の表面に厚さ $20\ \mu\text{m}$ の粘着剤層を形成した。

次いで、反射防止フィルムの反射防止層と反対面（コロナ処理済み）に、粘着剤層を形成したセパレータを移着させ、反射防止フィルムを構成する反射防止層用基材（HC-TACフィルム）の表面（HC層と反対面）に粘着剤層が形成された光硬化性粘着剤層付き反射防止フィルムを作製した。その後、 25°C 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、ベースポリマーとしてのアクリル系ポリマーに架橋構造を導入した。これにより、反射防止フィルム上に粘着剤層が固着積層され、その上にセパレータが仮着された光硬化性粘着剤層付き反射防止フィルムを得た。

10

【 0 1 5 3 】

[実施例3～5、比較例2：加熱タイプ粘着剤層付き反射防止フィルムの作製]

1. アクリル系ポリマーの重合

< アクリル系ポリマー（A2） >

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた4つ口フラスコに、ブチルアクリレート（BA）94.5重量部、アクリル酸（AA）5重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）0.1重量部を含有するモノマー混合物を仕込んだ。

20

さらに、前記モノマー混合物（固形分）100重量部に対して、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を酢酸エチルと共に仕込み、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して窒素置換した後、フラスコ内の液温を 55°C 付近に保って7時間重合反応を行った。その後、得られた反応液に、酢酸エチルを加えて、固形分濃度30%に調整した、重量平均分子量200万のアクリル系ポリマー（A2）の溶液を調製した。

【 0 1 5 4 】

< アクリル系ポリマー（A3） >

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた4つ口フラスコに、ブチルアクリレート（BA）99重量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート（HBA）1重量部を含有するモノマー混合物を仕込んだ。

30

さらに、前記モノマー混合物（固形分）100重量部に対して、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を酢酸エチルと共に仕込み、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して窒素置換した後、フラスコ内の液温を 55°C 付近に保って7時間重合反応を行った。その後、得られた反応液に、酢酸エチルを加えて、固形分濃度16%に調整した、重量平均分子量160万のアクリル系ポリマー（A3）の溶液を調製した。

【 0 1 5 5 】

2. メタアクリル系重合体の調製

< シリコンオリゴマー：メタアクリル系重合体（S1） >

40

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、酢酸エチル100部、MMA60部、n-ブチルメタクリレート（BMA）10部、2-エチルヘキシルメタクリレート（2EHMA）10部、官能基当量が $900\ \text{g/mol}$ のポリオルガノシロキサン骨格含有メタクリレートモノマー（商品名：X-22-174ASX、信越化学工業株式会社製）8.7部、官能基当量が $4600\ \text{g/mol}$ のポリオルガノシロキサン骨格含有メタクリレートモノマー（商品名：KF-2012、信越化学工業株式会社製）11.3部および連鎖移動剤としてチオグリコール酸メチル0.2部を投入した。そして、 70°C にて窒素雰囲気中で1時間攪拌した後、熱重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部を投入し、 70°C で2時間反応させた後に、熱重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部を投入し、続いて 80°C

50

で3時間反応させた。このようにしてメタアクリル系重合（S1）の溶液を得た。このメタアクリル系重合体は、重量平均分子量（Mw）が18,000であり、ガラス転移温度（Tg）が0であった。

【0156】

3．加熱タイプ粘着剤組成物の調製

<粘着剤組成物4～7>

（1）アクリル系ポリマー組成物の調製

アクリル系ポリマーの溶液の固形分100重量部に対して、架橋剤、シランカップリング剤を配合して、下記表2に示すアクリル系ポリマー組成物を調製した。なお、表2における添加量は、アクリル系ポリマーの溶液の固形分（100重量部）に対する添加量（重量部）である。

（2）粘着剤組成物の調製

上記で得たアクリル系ポリマー組成物の固形分100重量部に対して、必要に応じて、メタアクリル系重合体またはリワーク向上剤を配合して、下記表2に示す組成の粘着剤組成物を調製した。

【0157】

用いた架橋剤およびリワーク向上剤の詳細は以下の通りである。

（架橋剤）

B1：タケネートD110N（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の75%酢酸エチル溶液；三井化学製）

B2：コロネートL（イソシアネート系架橋剤：トリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネート；日本ポリウレタン工業社製）

B3：ナイパーBMT（過酸化合物系架橋剤：ベンゾイルパーオキサイド；日本油脂株式会社製）

（リワーク向上剤）

G1：変性シリコンオイルKF-353（エーテル基含有ポリシロキサン；信越化学工業株式会社製）

G2：サイリルSAT10（ポリエーテル変性シリコン化合物；株式会社カネカ製）

【表2】

表2

粘着剤組成物 No.	粘着剤組成								
	アクリル系ポリマー組成物					メタアクリル系重合体		リワーク向上剤	
	アクリル系ポリマー	架橋剤							
	種類	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量
4	A2	B2	0.6	—	—	—	—	G1	0.5
5	A2	B2	0.6	—	—	S1	3	—	—
6	A3	B1	0.1	B3	0.3	—	—	G2	1
7	A2	B2	0.6	—	—	—	—	—	—

【0158】

4．粘着剤組成物の塗布

上記で得た粘着剤組成物を、シリコン系剥離剤で処理された厚さ38μmの基材（ポリエチレンテレフタレートフィルム）の表面に、ファウンテンコートで均一に塗工し、155の空気循環式恒温オーブンで2分間乾燥し、基材の表面に厚さ20μmの粘着剤層を形成した。

次いで、得られた反射防止フィルムの反射防止層と反対面（コロナ処理済み）に、粘着剤層を形成したセパレータを移着させ、反射防止フィルムを構成する反射防止層用基材（HC-TACフィルム）の表面（HC層と反対面）に粘着剤層が形成された加熱タイプ粘着剤層付き反射防止フィルムを作製した。これにより、反射防止フィルム上に粘着剤層が固着積層され、その上にセパレータが仮着された加熱タイプ粘着剤層付き反射防止フィル

ムを得た。

【 0 1 5 9 】

上記実施例および比較例で得られた粘着剤層付き反射防止フィルムについて、下記評価を行った。結果を表 3 に示す。

< 接着力（剥離強度）の評価 >

1．試験サンプルの作製

幅 25 mm × 長さ 100 mm に切り出した粘着剤層付き反射防止フィルムの粘着剤層表面からセパレータを剥離除去し、露出した粘着剤層面を無アルカリガラス（コーニング社製、Eagle XG；厚み 0.7 mm）にハンドローラを用いて貼り合わせ、試験サンプルとした。

2．接着力増加処理

以下の手順により、粘着剤層の接着力増加処理を行った。

具体的には、粘着剤層が光硬化性粘着剤層である場合（実施例 1～2、比較例 1）には以下の光硬化処理を行った。また、粘着剤層が加熱タイプ粘着剤層である場合（実施例 3～5、比較例 2）には以下の熱処理を行った。

（光硬化処理）

硬化前の試験サンプルの反射防止フィルム側から紫外線（光源：LED 波長：405 nm）を積算光量 4000 mJ/cm² 照射して粘着剤層を光硬化したものを光硬化後の試験サンプルとした。

（熱処理）

熱処理前の試験サンプルを 60℃ で 24 時間保管し、熱処理後の試験サンプルとした。

3．接着力（90°引きはがし粘着力）の測定

上記で得た接着力増加処理前後の試験サンプルを用い、引張試験機（装置名：精密万能試験機、オートグラフ AG-IS、島津製作所製）を使用して、JIS Z0237：2009 に準じて、剥離角度 90 度、引張速度 300 mm/分の条件で、90°引きはがし粘着力（接着力）を測定した。測定は 3 回行い、それらの平均値を求めた。

【 0 1 6 0 】

（リワーク性）

接着力増加処理前の試験サンプルの接着力（初期接着力）の値から、リワーク性を下記基準で判断した。

A：3 N / 25 mm 以下

B：3 N / 25 mm 超、5 N / 25 mm 以下

C：5 N / 25 mm 超

【 0 1 6 1 】

（耐久性）

接着力増加処理後の試験サンプルの接着力の値から、耐久性（密着性）を下記基準で判断した。

A：8 N / 25 mm 以上

B：5 N / 25 mm 以上 8 N / 25 mm 未満

C：5 N / 25 mm 未満

結果を表 3 に示す。

【 0 1 6 2 】

< 380～780 nm の光線透過率 >

各粘着剤組成物を、シリコン系剥離剤で処理された厚さ 38 μm の基材（ポリエチレンテレフタレートフィルム）の表面に、ファウンテンコートで均一に塗工し、130℃の空気循環式恒温オーブンで 1 分間乾燥し、基材の表面に厚さ 20 μm の粘着剤層を形成した。次いで、1.3 mm のガラス板（スライドガラス S012140、松浪硝子工業株式会社製）にサンプルを貼り合わせたものについて 380～780 nm の光線透過率を、分光光度計（U-4100、株式会社日立製作所）にて測定した。

各粘着剤層の 380～780 nm の波長領域における最小透過率および最大透過率なら

びにその波長を表 3 に示す。なお、表 3 に示す透過率の値はガラス板の透過率を 1 0 0 % とした場合の相対的値である。

【 0 1 6 3 】

【表 3】

表3

	粘着剤 組成物 No	380~700nmの光線透過率				接着力[N/25mm]			リワーク性	耐久性
		最小透過率		最大透過率						
		透過率 (%)	波長(nm)	透過率 (%)	波長 (nm)	初期	光硬化後	熱処理後		
実施例1	1	66.4	380	77.7	780	1.2	17.6	－	A	A
実施例2	2	66.0	380	77.8	780	1.1	16.7	－	A	A
比較例1	3	65.8	380	77.9	780	5.1	17.3	－	C	A
実施例3	4	66.4	380	77.5	780	0.8	－	5.9	A	B
実施例4	5	65.6	380	77.3	780	1.6	－	11.2	A	A
実施例5	6	66.2	380	78.0	780	2.1	－	10.8	A	A
比較例2	7	66.0	380	77.8	780	6.4	－	15.3	C	A

【 0 1 6 4 】

〔 自発光型表示装置の作製 〕

上記実施例 1 で得た光硬化性粘着剤層付き反射防止フィルムを寸法 3 0 m m × 3 0 m m に切り出した。

有機 E L ディスプレイ (O L E D) (S a m s u n g 社製、製品名「 G a l a x y S 5 」) から O L E D パネル部材を取り出し、この O L E D パネル部材に貼り付けられているウィンドウガラス、偏光フィルムを剥がし取り、O L E D パネルとして用いた。

切り出した上記実施例 1 で得た光硬化性粘着剤層付き反射防止フィルムからセパレータを剥離除去し、露出した粘着面を O L E D パネル上にハンドローラを用いて貼り合わせて O L E D サンプルを得た。

O L E D パネルおよび O L E D サンプル (実施例 1 + A R フィルム) について、白表示の透過率および黒表示 (電源 O F F) の反射率を以下の方法により測定した。

(白表示の透過率)

分光放射計 (S R - U L 1 R 株式会社トプコンテクノハウス製) を用いて輝度 Y 値を測定した。O L E D パネルのみの輝度 Y 値の測定値を 1 0 0 % としたときの O L E D サンプル (実施例 1 + A R フィルム) の輝度 Y 値の比率を算出し、透過率とした。

(黒表示の反射率)

分光測色計 (C M - 2 6 0 0 d コニカミノルタ株式会社製) を用いて視感反射率 Y 値を測定した。O L E D パネルのみの視感反射率 Y 値の測定値を 1 0 0 % としたときの、O L E D サンプル (実施例 1 + A R フィルム) の視感反射率 Y 値の比率を算出し、反射率とした。

。

結果を表 4 に示す。

【表 4】

表4

	OLEDパネル	実施例 1 +ARフィルム
白表示	100%	79.1%
黒表示(電源OFF)	100%	68.2%

表 4 に示す通り、透過率を 8 0 % 程度確保しつつ、反射率を 7 0 % 低下させることができた。

【 0 1 6 5 】

以上の通り、本発明によれば、リワーク性と高耐久性とを兼ね備えた粘着剤層付き反射防止フィルムを提供することができる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 6 6 】

本発明の粘着剤層付き反射防止フィルムは、自発光型表示装置に好適に用いられる。

【符号の説明】

【 0 1 6 7 】

1	粘着剤層	
2	反射防止フィルム	
3	透明樹脂フィルム	
4	反射防止層	
5	密着層	
6	ハードコート層	
7	防汚層	10
8	セパレータ	
1 0	粘着剤層付き反射防止フィルム	
2 0	有機 E L パネル	
3 0	透明基板	
1 0 0	有機 E L 表示装置	

20

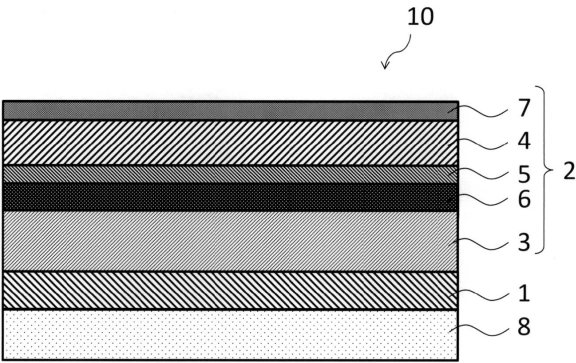
30

40

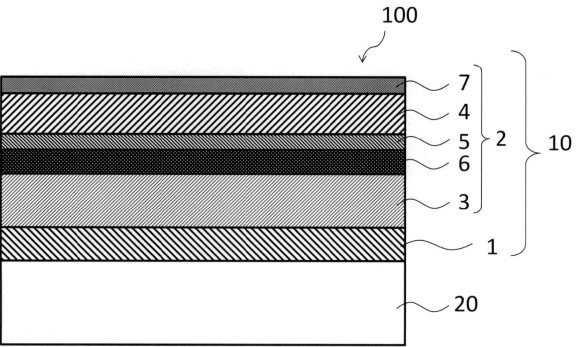
50

【図面】

【図 1】

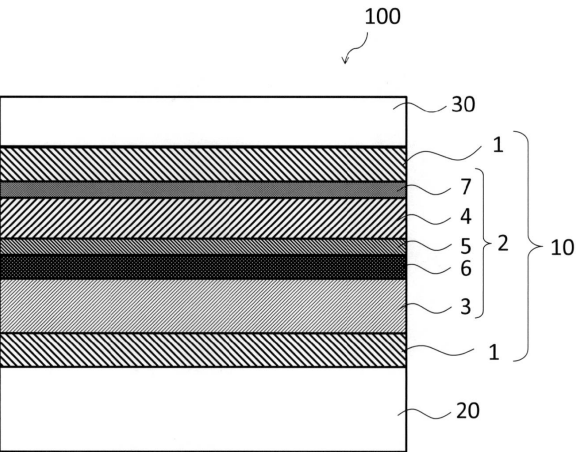


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J	183/04 (2006.01)	C 0 9 J	183/04	
G 0 2 B	1/113(2015.01)	G 0 2 B	1/113	
G 0 2 B	5/22 (2006.01)	G 0 2 B	5/22	
G 0 2 B	5/30 (2006.01)	G 0 2 B	5/30	
G 0 9 F	9/00 (2006.01)	G 0 9 F	9/00	3 0 2
H 0 5 B	33/02 (2006.01)	H 0 5 B	33/02	
H 1 0 K	50/10 (2023.01)	H 0 5 B	33/14	A

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

(72)発明者 仲野 武史

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

(72)発明者 森本 有

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

審査官 仁科 努

(56)参考文献

特開 2 0 0 6 - 1 7 1 2 6 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 1 5 6 0 6 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 4 1 7 7 6 (J P , A)
 特表 2 0 1 4 - 5 0 0 3 4 8 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 8 / 0 9 2 9 0 4 (W O , A 1)
 特表 2 0 1 2 - 5 2 6 8 9 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 1 0 8 4 0 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 0 3 6 8 1 0 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 1 9 1 0 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 0 9 F 9 / 3 0
 C 0 9 J 4 / 0 2
 C 0 9 J 7 / 3 8
 C 0 9 J 1 1 / 0 6
 C 0 9 J 1 3 3 / 0 0
 C 0 9 J 1 8 3 / 0 4
 G 0 2 B 1 / 1 1 3
 G 0 2 B 5 / 2 2
 G 0 2 B 5 / 3 0
 G 0 9 F 9 / 0 0
 H 0 5 B 3 3 / 0 2
 H 1 0 K 5 0 / 1 0