

●タッキファイヤーの表面偏析を利用したタッチパネル用粘着剤の耐発泡性向上 Improvement of Blister Resistance for Optically Clear Pressure-Sensitive Adhesive by Surface Segregation of Tackifier

中村 賢一^{*}、森 穂高^{**}

Ken-ichi Nakamura^{*}, Hodaka Mori^{**}

Key Word : Pressure-Sensitive Adhesive, OCA, Tackifier, Blister Resistance, Surface Segregation

1 緒言

近年、スマートフォンやタブレット端末のようなタッチパネルが搭載された機器の市場が急速に拡大している。一般的なスマートフォンの構成は、**図1**に示すようになっており、各部材の組み立てには、Optically Clear pressure-sensitive Adhesive (OCA) と呼ばれる透明なアクリル系の粘着剤が使用されることが多い。粘着剤は、タッチパネルユニットをカバーパネルおよびディスプレイと接合する役割を担っており、透明性及び十分な粘着力だけでなく、高温や高湿下でも接合部に欠陥が生じないような高い耐久性が要求される。その他にも、カバーパネルの印刷段差周辺に欠陥が生じないような追従性などが求められることもある¹⁾。

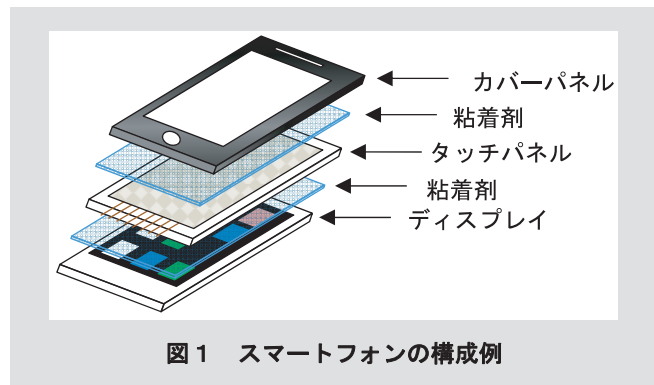


図1 スマートフォンの構成例

カバーパネルは操作時の傷つき防止のために設けられており、現在、化学強化ガラスが主に用いられているが、耐衝撃性向上や軽量化のためにポリカーボネート (PC) やアクリル樹脂のようなプラスチックパネルへの置き換えが検討されている。しかし、これらのプラスチックパネルを使用すると、湿熱負荷により発泡が生じることが多く、その改良が課題となっている。これまでの我々の検討で、このような発泡は、湿熱負荷によりプラスチックパネルに含まれる水分が水蒸気として放出され、その圧力により粘着剤が剥がれることが主

原因であることが分かっている²⁾。

粘着剤の特性は、主成分である粘着剤ベースポリマー (BP) の構造設計だけではなく、タッキファイヤー (TF) の添加によって調整されることもある³⁾。TFとは、一般的に分子量が数百から数千程度で、高いガラス転移温度 (T_g) を有するオリゴマーであり、ロジンやテルペン等の天然樹脂やスチレン系の石油樹脂が知られている。一方、当社は、高温連続ラジカル重合により、TFに好適なオリゴマーを比較的安価に製造する技術を有している⁴⁾。このプロセスでは、通常のラジカル重合が適用できるため、各種モノマーの共重合により、極性のコントロールや官能基の導入など、多彩なTFの設計が可能となる。この特長を生かして、粘着剤の各種特性を向上させるTFの検討を行っている。

本研究では、上述した湿熱負荷による発泡を、TFの添加により抑制する検討を行った。TFの添加によって湿熱負荷時の粘着力を向上させることができれば、高い粘着力により水蒸気の圧力による剥がれを抑え込み、発泡を抑制できるのではないかと考えた。TFを添加した粘着剤は、BPとTFのポリマーブレンドであるため、その粘着特性はこれらの混合状態に大きく影響を受ける^{5) 6)}。そこで、混和条件の異なるBPとTFの組み合わせを用意し、混和性と耐発泡性や粘着力の関係を調べることにした。

2 実験

2.1 材料とキャラクタリゼーション

BPは、アクリル系のポリマー (数平均分子量 約50,000、重量平均分子量 約400,000、SP値 = 10.0(cal/cm³)^{0.5}、 T_g = -31℃) を用いた。TFは、各種モノマーのラジカル共重合により合成した。なお、すべてのTFは、数平均分子量が約2,000となるように調整した。

溶解度パラメーター (SP値) は、濁度滴定法⁷⁾により測定した。 T_g は、示差走査熱量 (DSC) 測定によって求め、測定

* 東亜合成株式会社 R&D総合センター 応用研究所、** 東亜合成株式会社 R&D総合センター 基盤技術研究所

* Applied Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd., ** Base Technology Center, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

は、Q100 (TA Instruments社製) により、昇温速度10°C/min、窒素雰囲気下で行った。ヘイズは、NDH2000 (日本電色工業社製) により測定した。

耐発泡性評価及び180°剥離強度測定 of 被着体には、PC (ユーピロンNF-2000、三菱ガス化学社製、1.5 mm厚)、PET (DIAFOIL T680 E100、三菱樹脂社製、100 μm厚)、ガラス (FL11A、AGCファブリテック社製、1 mm厚)、シクロオレフィンポリマー (COP) (ゼオノアZF-14、日本ゼオン社製、100 μm厚) を用いた。

2.2 BPとTFの混和性評価

ポリマーブレンドにおける混和性を決定する因子として、各成分の体積分率、重合度および相互作用パラメーター (χ パラメーター) が挙げられ、これら因子は、TFを添加した粘着剤において、TFの添加量、BPとTFの分子量およびBPとTFの χ パラメーター (χ_{BP-TF}) に対応する。今回は、体積分率と重合度を一定にし、 χ_{BP-TF} のみを変えることにより混和性の異なるBPとTFの組み合わせを用意した。 χ_{BP-TF} は、式(1)に示すように、各成分のSP値に関係付けられるため、BPのSP値を中心としてSP値の異なるTFを用意した。

$$\chi_{BP-TF} = \frac{V \times (\delta_{BP} - \delta_{TF})^2}{RT} \quad (1)$$

ここで、 δ はBPもしくはTFのSP値、 T は絶対温度、 V はモル体積、 R は気体定数を示す。

BP (高分子量体) とTF (低分子量体) のブレンドの相図は、上限臨界共溶温度 (UCST) 型であると仮定すると、図2に示すように非対称となる。図中の線は、バイノーダル線を表し、バイノーダル線より下側で混和する、上側で混和しないことを示す。混和するTF添加量は、 χ_{BP-TF} によって変化するため、様々なTF添加量で混和性を評価することで、相対的な χ_{BP-TF} を見積もることができる⁸⁾。

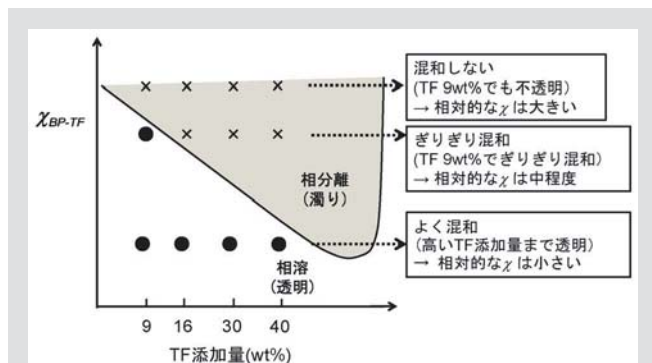


図2 BP(高分子量体)とTF(低分子量体)の相図イメージ

そこで、BPとTFの混和性は、粘着特性を評価したTF添加量9 wt%だけでなく、それ以上の添加量でも評価した。BPと各TFの30 wt%酢酸エチル溶液をそれぞれ混合し、80°Cで15時間乾燥させることにより、溶媒を蒸発させた。次に、得られた混合物を0.3 mm厚のスパーサーと共にスライドガラスに挟み、0.3 mm厚の混合物 (BP/TF) を作製した。混和性は、23°Cで試験片のヘイズを測定し、ヘイズ値が10%以下であれば「混和している」、ヘイズ値が10%を超えれば「混和していない」と評価した。そして、TF添加量が9 wt%でも混和しないものを「混和しない」、9 wt%で混和するがそれ以上の添加量で混和しなくなるものを「ぎりぎり混和」、TF添加量を40 wt%以上に高くしても混和するものを「よく混和」と、混和性を3段階で評価した。

2.3 耐発泡性の評価

BPおよびBP/TF (TF添加量9 wt%) の酢酸エチル30 wt%溶液に、イソシアネート架橋剤を配合し、粘着剤溶液を剥離フィルムA上にドクターブレードで塗工し、80°C、4分で酢酸エチルを蒸発させた。乾燥後、剥離力の異なる剥離フィルムBを貼り合せ、40°Cで5日間静置することで架橋を進行させ、厚み50 μmの基材レス両面粘着シートを作製した。粘着シートの片側をPETフィルム、もう一方にカバーパネルとしてPC板を貼り合せ、50°C、0.5 MPa、20分の条件で圧着することでPET/粘着剤/PC板から成る積層体を作製した。耐発泡性は、積層体を60°C/95%RHもしくは85°C/85%RHの恒温恒湿槽に24時間静置し、オープンから取り出し後の外観を観察し、図3に示すように発泡がない場合を○、発泡が生じた場合を×と評価した。

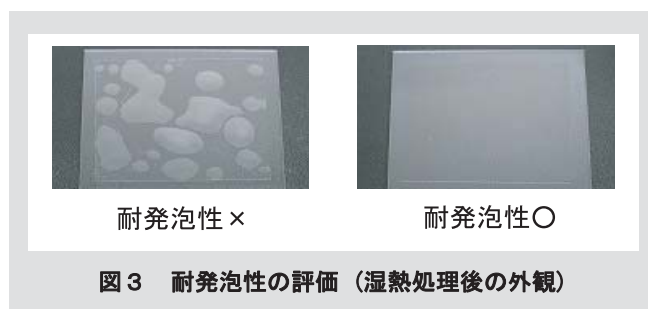


図3 耐発泡性の評価 (湿熱処理後の外観)

2.4 180°剥離強度測定

2.3と同様の方法で調製した粘着剤溶液をPETに塗工し、剥離フィルムを貼り合せ、40°Cで5日間静置し、厚みが50 μmの粘着シートを作製した。剥離フィルムを剥がし、各種被着体に貼り合せ、50°C、0.5 MPa、20分の条件で圧着し、PET/粘着剤/各種被着体から成る積層体を作製した。様々な測定温度、剥離速度で180°剥離試験を行い、粘着力を評価した。

2.5 X線光電子分光測定 (XPS測定)

粘着剤の最表面 (数nm) における組成を求めるため、XPS測定を実施した。XPS測定は、PHI5000 Versa Probe (アルバック・ファイ社製) により、X線源としてAl-K α (1486.6 eV) を用いて実施した。光電子脱出角は試料測定面に対して45 $^\circ$ とした。

測定サンプルは、まず、剥離フィルムBを剥がしてサンプルステージに固定し、剥離フィルムAを剥がしたものとした。つまり、測定面は溶媒除去時に剥離フィルムAに触れていた側に相当する。

TFを添加した粘着剤 (BP/TF) の表面におけるTFの重量分率 (W_{S-TF}) は、BP、TF、およびBP/TFのO1sおよびC1sスペクトルの面積から求めた酸素と炭素の元素濃度比 (O/C) を用いて、**式(2)**により算出した。

$$\left(\frac{O}{C}\right)_{BP/TF} = \frac{\frac{(1-W_{S-TF}) \times N_{C-BP} \times \left(\frac{O}{C}\right)_{BP} + W_{S-TF} \times N_{C-TF} \times \left(\frac{O}{C}\right)_{TF}}{M_{w-BP}}}{\frac{(1-W_{S-TF}) \times N_{C-BP} + W_{S-TF} \times N_{C-TF}}{M_{w-TF}}} \quad (2)$$

ここで、(O/C) は、XPS測定から求めた酸素と炭素の元素濃度比、 N_C は、BPもしくはTFの繰り返し単位に含まれる平均炭素数、 M_w は、BPもしくはTFの繰り返し単位の平均分子量を示す。

2.6 ずり粘弾性測定

ずり粘弾性測定は、VAR-50 Visco Analyser (Reologica社製) を用いて、昇温速度2 $^\circ$ C/min、周波数1 Hzで8 mm) のパラレルプレートを用いて行った。試験片には、**2.3**と同様の手順で作製した粘着剤を10枚積層したものを使用した。

3 結果と考察

3.1 混和性と耐発泡性および剥離強度の関係

TFのSP値、BPに対する混和性、 T_g および耐発泡性の結果を**表1**に示した。BPとTFの混和性は、BPとTFのSP値差が小さいほど混和性が高く、そのSP値差が大きくなるにつれて混和性が低下した。

耐発泡性は、BPより“低い”SP値を有し、“ぎりぎり混和”するTF-2およびTF-3を添加した場合のみ向上した。また、 T_g の高いTF-2を添加した場合は、湿熱負荷条件の厳しい85 $^\circ$ C/85%RHに対しても発泡を抑制した。**図4**には、湿熱処理後の外観写真を示した。なお、BPより“高い”SP値を有し、“ぎりぎり混和”したTF-7は、耐発泡性の向上が見られなかった。

表1 各TFの特性と耐発泡性の関係

サンプル	TF			耐発泡性	
	SP値 ²⁾ (cal/cm ³) ^{0.5}	BPとの混和性	T_g ³⁾ ($^\circ$ C)	60 $^\circ$ C/ 95%RH	85 $^\circ$ C/ 85%RH
Blank ¹⁾	-	-	-	×	×
TF-1	9.2	混和しない	78	-	×
TF-2	9.4	ぎりぎり混和	77	○	○
TF-3	9.6	ぎりぎり混和	46	○	×
TF-4	9.7	よく混和	45	×	×
TF-5	9.9	よく混和	64	×	×
TF-6	>10	よく混和	82	-	×
TF-7	>10	ぎりぎり混和	87	-	×
TF-8	>10	混和しない	86	-	×

1) TF未添加, BPのSP値=10.0 (cal/cm³)^{0.5}, 2) 濁度滴定法, 3) DSC

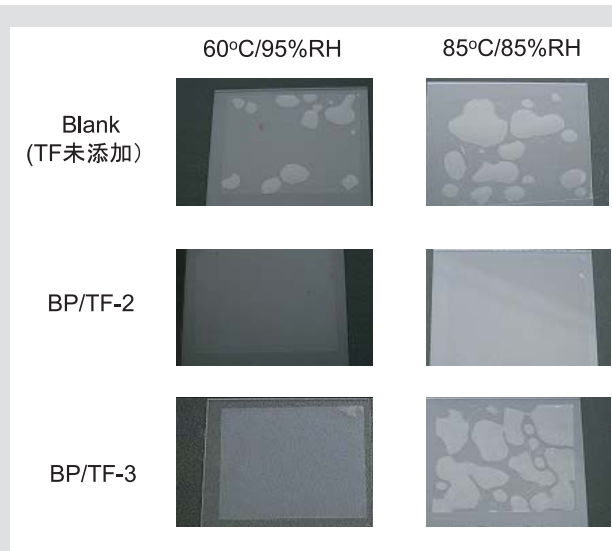


図4 耐発泡性の評価結果 (湿熱処理後の外観)

耐発泡性の向上と粘着力の関係を調べるため、耐発泡試験温度である60 $^\circ$ Cおよび85 $^\circ$ Cにおける剥離強度を測定した (**表2**)。なお、すべての発泡は、PET/粘着剤/PCの積層体において、粘着剤とPETの界面で発生していたため、被着体はPETとした。剥離強度は、発泡を抑制した条件であるTF-2の60 $^\circ$ C、85 $^\circ$ C、および、TF-3の60 $^\circ$ Cで高い値を示し、耐発泡性が耐発泡試験温度の粘着力と大きく関係していることが分かった。このことから、TFの添加による発泡の抑制は、PCから放出される水蒸気の圧力による剥がれを、高い粘着力により抑え込んだことによるものと考えられる。

表2 剥離強度と耐発泡性の関係

サンプル	剥離強度 (N/25mm) ¹⁾		耐発泡性	
	60°C	85°C	60°C/95%RH	85°C/85%RH
BP	1.2	0.4	×	×
BP/TF-2 ²⁾	16.9	4.7	○	○
BP/TF-3 ²⁾	5.3	0.4	○	×
BP/TF-5 ²⁾	2.2	0.8	×	×

1) 剥離速度=30mm/min, 2) TF添加量=9wt%

3.2 TFの添加による粘着剤の改質機構の推定

TFを添加した粘着剤のようなポリマーブレンドでは、一方の成分が表面付近に濃縮する表面偏析現象が起こることが知られている^{9)~11)}。表面偏析は、各成分の表面自由エネルギー⁹⁾、分子量¹⁰⁾および互いの混和性¹¹⁾に関係する。発泡を抑制したTFは、低いSP値、つまり低い表面自由エネルギーであること¹²⁾、分子量が低いこと、BPに対して低い混和性であることから、TFが粘着剤の表面に偏析していると考えた。

そこで、粘着剤の表面組成を分析するため、XPS測定を行った。発泡を抑制したTF-2を添加した粘着剤、および、発泡を抑制できなかったTF-5を添加した粘着剤とBPおよび各TF単体のXPS測定におけるC1sスペクトルを図5に示した。なお、各スペクトルは、C1sのスペクトルの積分強度が一定になるように規格化した。式(2)から算出した粘着剤表面におけるTFの重量分率 W_{S-TF} を、表3に示した。

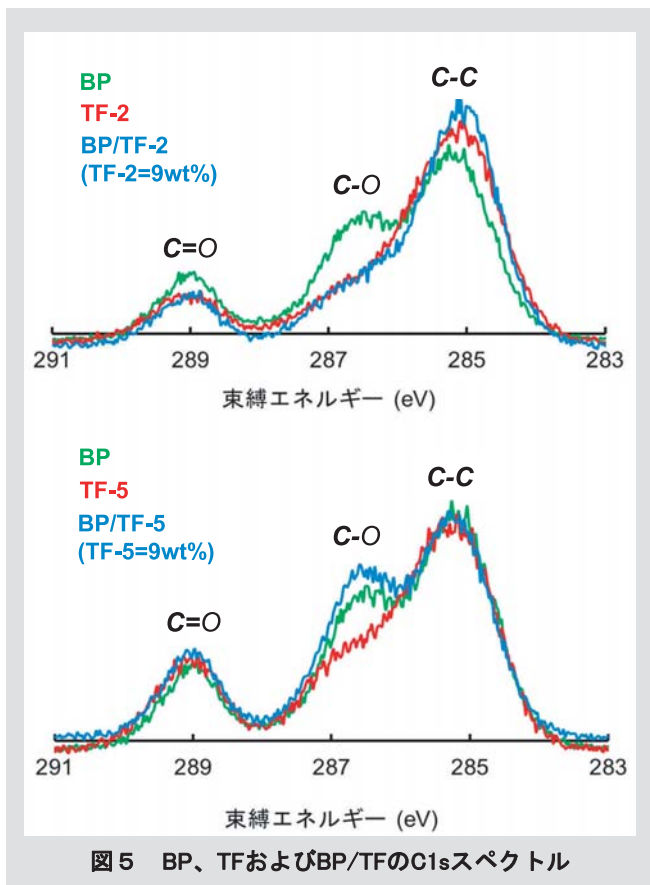


図5 BP、TFおよびBP/TFのC1sスペクトル

表3 表面のTF濃度 (W_{S-TF})

	BP/TF-2	BP/TF-5
W_{S-TF}	94wt%	7wt%

* TF添加量=9wt%

TF-2を添加した粘着剤のC1sスペクトルは、TF-2単体に近いC1sスペクトルを示し、 W_{S-TF} は94 wt%となり、TF-2が粘着剤の表面に偏析していることが分かった。なお、溶媒除去時に空気に触れていた側に対しても同様の実験を行ったところ、剥離フィルムAに触れていた側の表面とほぼ同じTFの重量分率を示し、TF-2は、空気界面にも偏析していた。一方、TF-5を添加した粘着剤のC1sスペクトルは、BPに近いC1sスペクトルを示し、 W_{S-TF} は7 wt%とTF添加量である9 wt%に近い値となり、TF-5が粘着剤全体にほぼ均一に存在していることが示唆された。

次に、表面偏析していたTF-2と表面偏析していなかったTF-5を添加した粘着剤について、ずり粘弾性測定を行い、TFの表面偏析の有無に対する粘着剤全体の粘弾性挙動への影響について調べた。図6は、各粘着剤の貯蔵弾性率 G' の温度依存性を示した。

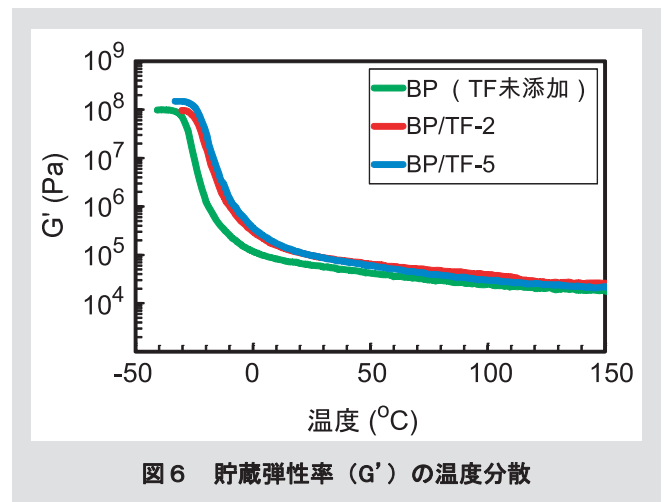


図6 貯蔵弾性率 (G') の温度分散

TF-2およびTF-5を添加した粘着剤は、BP単体より T_g が少し上昇したが、TFの表面偏析に依らず、BP単体と同等の低いゴム状平坦部の弾性率を示した。つまり、TFの表面偏析は、粘着剤全体の粘弾性挙動にほとんど影響を与えず、BPの柔軟な性質が維持された。一方、TFは T_g が高いため、TF-2を添加した粘着剤の表面近傍は、TFの表面偏析により T_g が上昇していることが推定される。このように耐発泡性の向上は、粘着剤全体の柔軟な性質を維持しつつ、TFが表面に偏析することにより表面近傍に T_g の高い領域が形成されたことが寄与したものと推定される。

3.3 様々な被着体に対する剥離強度

タッチパネルの周辺には、PCやPET以外に、ガラスやCOPなどの材料も使用される。TFを粘着剤表面に偏析させることにより、このような材料に対しても粘着特性を向上させることができるかどうかを調べるため、TF-2を添加した粘着剤を用いて、様々な被着体に対する剥離強度を測定した。

図7は、23°Cで測定したガラスおよびCOPに対する剥離強度を示した。時間温度換算則が成り立つと仮定すると、剥離速度を低くすることは、測定温度を高くすることに相当する。

TFを添加していない粘着剤は、どちらの被着体に対しても剥離速度が低くなるにつれて、剥離強度が低下した。一方、TF-2を添加した粘着剤は、低い剥離速度でも、すなわち高温相当の条件においても、高い剥離強度を示した。その他、アクリル樹脂やポリエチレンなどの極性の異なる様々な被着体に対して剥離強度を測定したところ、同様の傾向が観察された。このことから、TFを粘着剤の表面に偏析させることによる粘着特性の向上は、界面化学的な性質の変化によるものではなく、被着体の界面近傍の力学的性質を向上させたことによるものと考えられる。

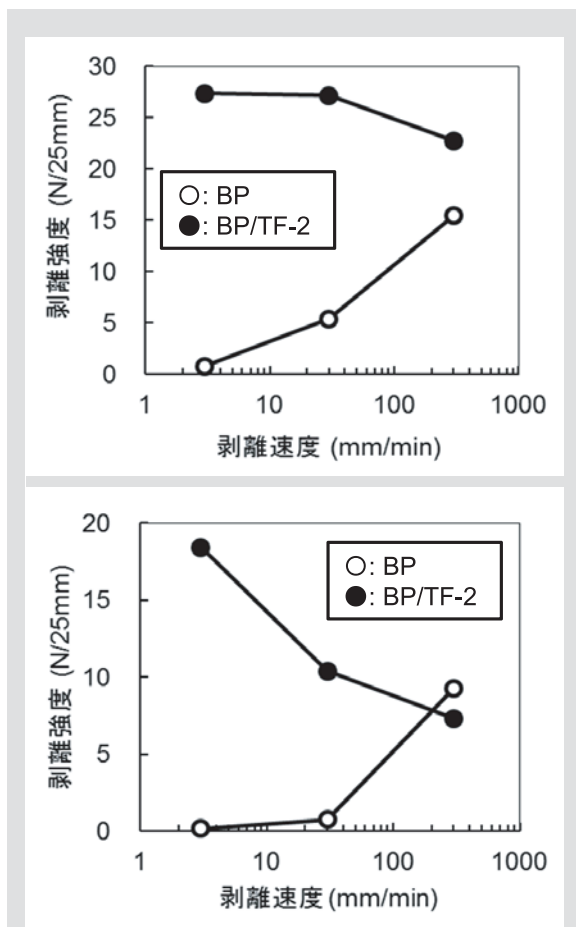


図7 ガラス（上図）およびシクロオレフィンポリマー：COP（下図）に対する剥離強度

4 結論

タッチパネル用粘着剤で問題となる湿熱負荷による発泡を、TFを添加することにより抑制する検討を行った。耐発泡性は粘着力に、粘着力はBPとTFの混和性に影響されると推定し、それらの関係について調べた。BPより低いSP値を有し、BPに対してぎりぎり混和するTFは、耐発泡性を大幅に向上させることができた。一方、BPに対してよく混和するTFは、発泡を抑制できなかった。また、耐発泡性を向上した粘着剤は、耐発泡試験温度で高い粘着力を示し、耐発泡性が粘着力と大きく関係していることが分かった。

XPS測定により、粘着剤の表面組成分析を行ったところ、発泡を抑制した粘着剤の表面は、TFの重量分率が非常に高く、TFが粘着剤の表面に偏析していた。一方、発泡を抑制できなかった粘着剤の表面は、TFの重量分率がTF添加量に近く、TFが粘着剤に均一に存在していることが示唆された。

TFの粘着剤表面への偏析は、粘着剤全体の粘弾性挙動にほとんど影響を与えず、BPの柔軟な性質が維持された。このような結果から耐発泡性の向上には、粘着剤全体の柔軟な性質を維持しつつ、TFが表面に偏析することにより表面近傍に T_g の高い領域が形成されたことが寄与したものと推定される。

TFの表面偏析による粘着力の向上は、PET以外にガラスや難接着材料と呼ばれるCOPなど、極性の異なる様々な被着体に対しても同様に確認することができた。このことから、TFを粘着剤の表面に偏析させることは、タッチパネル用粘着剤に対する耐発泡性の向上だけでなく、様々な分野の粘着剤が抱える課題への応用が期待される。

5 謝辞

XPS測定は、名古屋工業大学、先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業を利用し、実施した。測定および解析にあたり、多大なるご協力、ご助言を頂きました同事業の鈴木哲雄氏に感謝の意を表す。

引用文献

- 1) 越石健司, “タッチパネル 技術開発・市場・アプリケーションの動向”, 102 (2012).
- 2) 森徳高, 白崎雅彦, 東亜合成グループ研究年報, 17, 11 (2014).
- 3) 岡崎巧, 工業材料, 20, 13 (2000).
- 4) 木村次雄, 東亜合成研究年報, 6, 32 (2003).
- 5) H. Kim and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 175 (1995).

-
- 6) Y. Nakamura, M. Adachi, K. Ito, Y. Kato, S. Fujii, M. Sasaki, Y. Urahama and S. Sakurai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 2251 (2011).
 - 7) K. W. Suh and J. M. Corbett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2359 (1968).
 - 8) 中村賢一, 東亜合成グループ研究年報, **16**, 24 (2013).
 - 9) T. Kajiyama, K. Tanaka and A. Takahara, *Macromolecules*, **31**, 3746 (1998).
 - 10) K. Tanaka, A. Takahara and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **31**, 863 (1998).
 - 11) D. H. K. Pan and W. M. Prest, Jr., *J. Appl. Phys.*, **58**, 2861 (1985).
 - 12) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed.", Reinhold Publishing Co. (1950).