

●シート状光硬化型粘接着剤の開発 UVPシリーズ

高分子材料研究所 やち 谷内 健太郎

1 はじめに

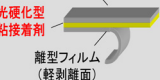
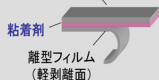

近年急速に市場が拡大している液晶ディスプレイ (LCD) を始めとするフラットパネルディスプレイ (FPD) は、様々な部材の組み合わせから成っている。FPD用光学フィルムは、光学機能を付与したフィルムの積層体であることが多く、これらに用いられる粘着剤や接着剤への要求が年々高度化している。

従来、光学フィルム同士の接着には、歩留まりが高く使用が容易という特徴から、「シート状粘着剤 (以下、PSAシート)」が多く使用されている (表1)。しかしながら、粘着剤は室温での貯蔵弾性率が低くゴム状態であるため、薄膜化した場合の接着力不足、耐熱環境下の変形による位置ズレの発生、裁断時の刃への粘着剤付着等の根本的な問題がある。

一方、接着剤は高温での貯蔵弾性率が粘着剤よりも高いため耐熱性が高く、「液状接着剤」が薄膜化に用いられるが、液のはみ出しによる汚染や気泡の混入等の問題がある (表1)。

今回、PSAシートのように光学フィルム同士の貼合が簡便で、紫外線 (以下、UV) を照射する事で架橋・硬化し、貯蔵弾性率、接着力及び耐熱性が向上する「シート状光硬化型粘接着剤 (以下、PCAシート)」を新規に開発した (表1)。

表1 各種接着剤の特徴の比較

	シート状光硬化型粘接着剤 (PCAシート)	シート状粘着剤 (PSAシート)	液状接着剤
製品形態			
長所	① 貼り付けが簡便 ② 液状接着剤のような汚染がない ③ 高耐熱性 ④ 薄膜化が可能 ⑤ 段差追従性が良好	① 貼り付けが簡便 ② 液状接着剤のような汚染がない	① 高耐熱性 ② 薄膜化が可能 ③ 濡れによる接着力向上 ④ 光硬化型の適応が可能 ⑤ 段差追従性が良好
短所	液状接着剤と比べると ① 濡れによる接着力向上効果が低い	① 薄膜化による接着力不足 ② 段差追従性が悪い	① 液のはみ出しによる汚染 ② 気泡の混入

本稿では、PCAシート・「UVPシリーズ」の特性を紹介するとともに、薄膜のPCAシートを偏光板と位相差フィルムの接着に適用して広帯域円偏光板の薄型化を検討した事例について報告する。

2 光硬化型粘接着剤とは

粘接着剤の概念は古くから存在する¹⁾。代表的な定義としては、「硬化前は粘着性を有して室温で貼合可能であり、熱や光などの方法により架橋・硬化し、接着強度が向上する接着剤」である。

粘接着剤は、架橋・硬化させるための反応機構の違いによって、熱硬化型 (常温硬化含む) と光硬化型に大別できる。熱硬化型は、湿気硬化型²⁾の粘接着剤が実用化されており、光硬化型は、光ラジカル硬化型³⁾や光カチオン硬化型⁴⁾の粘接着剤が開発されている。図1に示すように、光硬化型粘接着剤とは、光照射前は半固体で粘着性を有し、光照射により架橋・硬化して貯蔵弾性率及び接着強度が向上するものである。

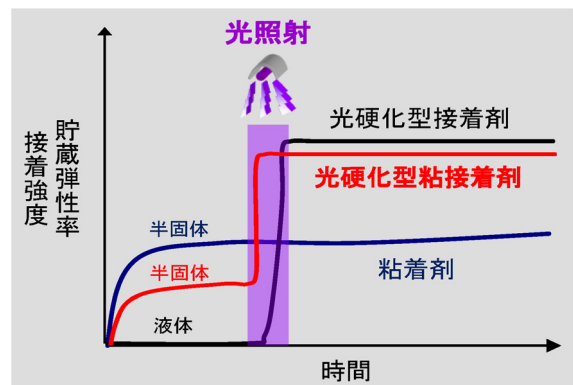


図1 光硬化型粘接着剤の概念

3 シート状光硬化型粘接着剤・UVPシリーズの特性

UVPシリーズは、PSAシートの使い易さと、液状光硬化型粘接着剤の耐熱性などを併せ持った新しい接着剤であり、当社独自技術による感光性アクリルポリマーをベースにしたシート状光硬化型粘接着剤である。以下、各特性について述べる。

3.1 動的粘弾性

UVPシリーズは、その動的粘弾性の特徴 (表2) から、以下の性能を有する。

- ① UV照射前の貯蔵弾性率は、PSAシートよりも低く軟らかい。このため、被着体表面に段差 (印刷パターン、配線、空隙など) が存在する場合、それらを埋めて平滑化する能力に優れている。
- ② UV照射後の貯蔵弾性率は、PSAシートよりも高く硬い接着層を形成できる。このため、耐熱性や裁断性が向上

する。

- ③ UV照射後の $\tan \delta_{\max}$ 温度(ガラス転移点の目安)が室温付近になるよう設計されている。このため、剥離強度と耐熱性を高いレベルで両立できる。

UVPシリーズのグレード分けは、硬化前後の粘着層の貯蔵弾性率の違いにより行っているため、用途に応じて選択が可能である(表2)。標準グレードであるUVP-1003に対して、UVP-2001及びUVP-3002は硬化後の貯蔵弾性率がより高く耐熱性を重視したグレードであり、UVP-4000は同程度の貯蔵弾性率であるが剥離強度を重視したグレードである。

表2 動的粘弾性

動的粘弾性(*1)	光硬化前(*2)		光硬化後(*3)			
	貯蔵弾性率 (MPa)	$\tan \delta_{\max}$			貯蔵弾性率 (MPa)	
		25°C	温度(°C)	$\tan \delta$	25°C	85°C
UVP-1003	0.22	15.7	1.16	12.6	4.4	
UVP-2001	0.17	30.3	0.77	73.6	6.0	
UVP-3002	0.13	28.5	0.48	165.7	12.7	
UVP-4000	0.07	26.2	1.04	26.8	3.2	
光学フィルム用市販粘着剤	0.54	-8.4	1.26	0.54	0.15	

(*1) 温度分散測定、周波数10Hz、昇温速度2°C/分
 (*2) UVP、粘着剤ともにずりモードG'
 (*3) UV硬化：高圧水銀灯2,000mJ/cm² (200mW/cm², 365nm)
 UVP：引張モードE'、粘着剤：ずりモードG'
 E'=3G' (ポアソン比=0.5の場合)

3.2 剥離強度

UVPシリーズは、ベースとなるアクリルポリマーに極性基を導入するなどの手法により、各種プラスチックフィルムに対して良好な剥離強度を示す(表3)。

表3 剥離強度

	膜厚 (μm)	剥離強度 (N/25mm)		
		T剥離		90°剥離
		コスモシャイン® A-4300	ゼオノア® (コロナ処理済)	A-4300 /ガラス
UVP-1003	25	7.9	6.7	8.5
UVP-2001	25	9.2	1.5	6.5
UVP-3002	25	6.9	3.1	2.3
UVP-4000	25	7.3	4.7	10.8

UV硬化：高圧水銀灯2,000mJ/cm² (200mW/cm², 365nm)
 剥離試験：引張速度100mm/分、23°C
 コスモシャイン®A-4300 (東洋紡績製)：易接着処理PETフィルム (50μm)
 ゼオノア (日本ゼオン製)：ノルボルネン系シクロオレフィンポリマー (180μm)

3.3 光学特性

UVPシリーズは、非晶性で低着色なアクリルポリマーをベースにしている。そのため、全光線透過率・ヘイズともにPSAシートと同等であり、光学フィルム用途に適している(表4)。

表4 光学特性

	膜厚 (μm)	光学特性	
		全光線透過率 (%)	ヘイズ (%)
UVP-1003	25	90.5	0.60
UVP-2001	25	90.0	0.62
UVP-3002	25	90.2	0.61
UVP-4000	25	89.6	0.60
光学フィルム用市販粘着剤	25	90.4	0.63

サンプル構成：コスモシャイン®A-4300同士を貼合
 UV硬化：高圧水銀灯2,000mJ/cm² (200mW/cm², 365nm)

3.4 保存安定性

UVPシリーズは、室温9ヶ月保管後も、離型性の低下やワールドフロー(粘着剤のはみ出し)の発生等は見られず、保存安定性は良好である(表5)。

表5 保存安定性

	膜厚 (μm)	離型フィルム剥離強度 (N/25mm)			
		初期		室温9ヶ月後	
		軽剥離/重剥離		軽剥離/重剥離	
		剥離力	剥離状態	剥離力	剥離状態
UVP-1003	25	0.10/0.19	○	0.10/0.26	○
UVP-2001	25	0.12/0.26	○	0.11/0.29	○
UVP-3002	25	0.08/0.18	○	0.08/0.22	○
UVP-4000	25	0.06/0.18	○	0.14/0.24	○

離型フィルム剥離試験：引張速度300mm/分、23°C

4 応用例 ～偏光板と位相差フィルムの接着～

近年、FPD用光学フィルム積層体の薄型化が求められているが、光学フィルム同士の接着にPSAシートを用いた場合、信頼性の点から粘着剤の薄膜化(10μm未満)には限界がある。

そこで、PSAシートと液状接着剤の各々の長所を有する、薄膜のPCAシートを用いて、光学フィルム積層体の薄型化を検討した。

本項では、偏光板と位相差フィルムの接着にPCAシートを適用して円偏光板を作製し、その信頼性(外観、光学特性)を評価した。

なお、本検討は、筆者らが、次世代モバイル用表示材料技術研究組合(Technology Research Association for Advanced Display Materials, 通称TRADIM)にて実施した内容である⁵⁾。

4.1 円偏光板とは

携帯電話等のモバイル機器用反射型・半透過型LCDには、偏光板透過後の直線偏光を円偏光に変換するための円偏光板

が用いられる(図2)⁶⁾。このため、1/4波長板と呼ばれる位相差フィルムが必須となるが、その広帯域化のために逆波長分散特性が重要となる。逆波長分散フィルムには、分散特性がほぼフラットであるノルボルネン系フィルムを2枚積層する事で逆波長分散特性を実現したフィルムや、逆波長分散特性を有する変性ポリカーボネートを用いたフィルムなどがある。

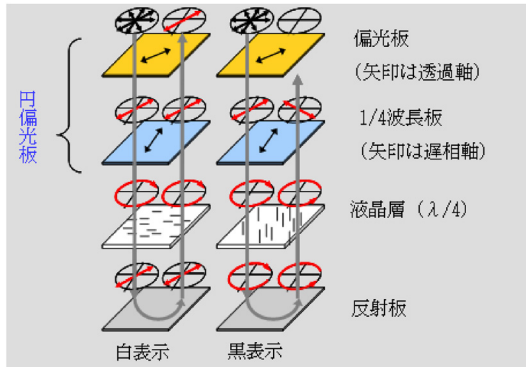


図2 反射型LCDの原理

4.2 広帯域円偏光板の作製

本実験では、トリアセチルセルロース(以下、TAC)系保護フィルムとポリビニルアルコール(以下、PVA)系偏光子から成る偏光板、ノルボルネン系シクロレフィンポリマーから成る1/2波長板(以下、 $\lambda/2$ 板)及び1/4波長板(以下、 $\lambda/4$ 板)を特定の角度で積層した広帯域円偏光板⁷⁾の薄型化検討を表6記載のPCA-1(5 μ m)を用いて行った。

表6 本実験で使用した光硬化型粘着剤及び粘着剤

動的粘弾性(*1)	PCA-1(*2)	tan δ_{max} 温度 (°C)	貯蔵弾性率 (MPa)	
			25°C	85°C
光硬化型粘着剤	PCA-1(*2)	29	88	9.9
偏光板用粘着剤	PSA-1	-25	0.16	0.01

(*1) 温度分散測定、周波数10Hz、昇温速度2°C/分
粘着剤：引張モードE'、粘着剤：ずりモードG'
E'=3G' (ポアソン比=0.5の場合)

(*2) UV硬化：高圧水銀灯2,000mJ/cm² (200mW/cm², 365nm)

具体的には、図3に示すスキームに従い、偏光板- $\lambda/2$ 板間(接着①)及び $\lambda/2$ 板- $\lambda/4$ 板間(接着②)にPCA-1(5 μ m)を適用し、 $\lambda/4$ 板まで積層した後、 $\lambda/4$ 板側からUVを照射する事で、広帯域円偏光板を得た。この際、シクロレフィンポリマーから成る $\lambda/4$ 板側よりUVを照射したのは、偏光板側からの照射では硬化不足となるためである。

これを、PSA-1(15 μ m)を介してガラス基板へ貼り付け、評価を行った。円偏光板のサイズは4インチ(長辺80mm、短辺60mm)とし、偏光板の吸収軸は長辺方向とした。

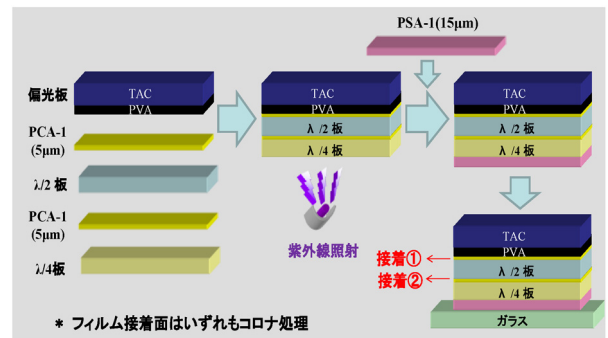


図3 PCAシートを用いた広帯域円偏光板の作製方法

比較実験用として、図4に示すスキームに従い、表6記載のPSA-1(5 μ m)を接着①及び②に適用した広帯域円偏光板も作製した(UVは未照射)。

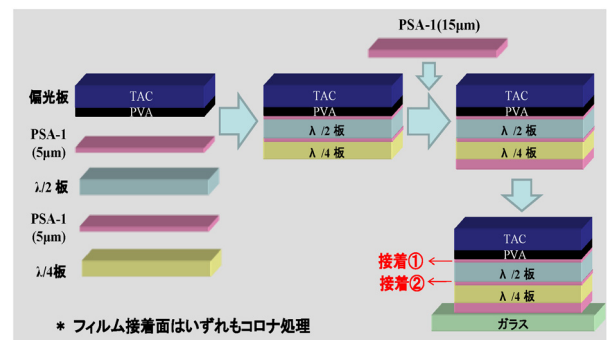


図4 PSAシートを用いた広帯域円偏光板の作製方法

4.3 信頼性試験後の外観

4.2で得られた円偏光板の信頼性試験(85°C, 500時間、60°C/90%RH, 500時間)を行い、その後の外観を観察した。

その結果、表7に示すように、接着①及び②にPSA-1(5 μ m)を用いた場合には、85°Cの条件においてわずか24時間で剥がれが発生したのに対し、PCA-1(5 μ m)を用いた場合には、500時間経過後も、剥がれや発泡がなく良好な外観であった。本試験結果から、薄膜でのPCAシートの耐熱性を確認する事ができた。なお、60°C/90%RHの条件においては、いずれも500時間経過後も問題なかった。

表7 信頼性試験後の外観

		PCA-1(*1)	PSA-1
接着①	膜厚(μ m)	5	5
接着②	膜厚(μ m)	5	5
外観 (剥がれ/発泡)	耐熱試験 (85°C×500hrs)	OK 	NG (< 24hで剥がれ)
	耐湿熱試験 (60°C/90%RH × 500hrs)	OK 	OK

(*1)高圧水銀灯2,000mJ/cm²(200mW/cm², 365nm)

4.4 光学特性評価

4.2で得られた円偏光板の初期楕円率及び光学特性の信頼性(85℃, 500時間、60℃/90%RH, 500時間)を評価した。なお、PSA-1を用いた比較実験では、5μmで剥がれが発生したため、10μmで行った。

その結果、PCAシートを用いた場合、UV照射による初期偏光度の低下はなく、表8に示すように、初期楕円率及び光学特性の信頼性はPSAシート並みであった。初期楕円率及び楕円率の信頼性がPSAシート並みであったのは、粘接着剤の硬化収縮応力及び偏光子の熱収縮応力による位相差変化がなかったためと考えられる。

表8 初期楕円率及び光学特性の信頼性

		PCA-1(*1)	PSA-1
接着①	膜厚(μm)	5	10
接着②	膜厚(μm)	5	10
初期楕円率	477.8nm	94.9%	94.4%
	545.7nm	97.6%	98.6%
	628.6nm	96.5%	96.3%
耐熱試験 (85℃×500hrs)	偏光度変化	≤0.2%	≤0.2%
	単体透過率変化	≤2%	≤2%
	楕円率変化	≤3%	≤3%
耐湿熱試験 (60℃/90%RH ×500hrs)	偏光度変化	≤0.2%	≤0.2%
	単体透過率変化	≤2%	≤2%
	楕円率変化	≤3%	≤3%

(*1)高圧水銀灯2,000mJ/cm²(200mW/cm², 365nm)

以上のように、膜厚5μmのPCAシートを用いる事により、膜厚5μmのPSAシートでは困難であった広帯域円偏光板の信頼性を確保でき、接着層の合計厚みを10μm薄膜化する事に成功した。

4.5 耐熱試験後の円偏光板端部の変形

PCAシートは、UV照射により強固な三次元架橋構造を形成し、粘着剤と比較して高温での貯蔵弾性率が高いため、延伸フィルムの熱収縮を抑制でき、位置ズレが起きにくい。

そこで、4.4の評価で用いた円偏光板の耐熱試験後(85℃, 24時間)の端部変形を観察した。

その結果、図5に示すように、接着①及び②にPSAシートを用いた系は第1～3粘着層が変形し、各粘着層で偏光板の熱収縮応力を緩和しているのに対し、PCAシートを用いた系は偏光板-λ/2板-λ/4板が光硬化型粘接着剤により一体化され、第3層の粘着剤層のみで熱収縮応力を緩和している事が確認された。

近年、LCDの大画面化に伴い、偏光板の熱収縮を完全に抑制するための高弾性率粘着剤が開発されている⁸⁾。今回開発したPCAシートは、UV照射後の貯蔵弾性率が高いため、長期信頼性と光漏れ防止性の向上に寄与するものと期待される。

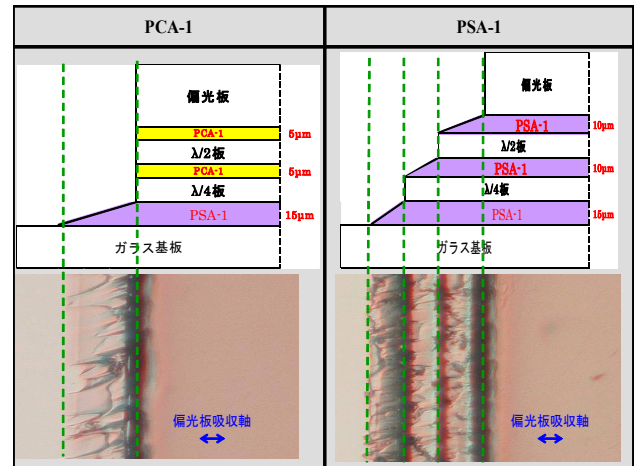


図5 耐熱試験後の円偏光板端部の顕微鏡写真
(サンプル真上から撮影)

5 まとめ

当社独自技術により開発されたUVPシリーズは、光照射前は半固体で粘着性を有し、光照射により架橋・硬化して貯蔵弾性率及び接着強度が向上する、シート状光硬化型粘接着剤である。PSAシートの使い易さと、液状接着剤の耐熱性等を兼ね備えているため、FPD用光学フィルム積層体の作製に有用であると期待される。

応用例では、膜厚5μmのPCAシートを用いて、反射型・半透過型LCDに用いられる薄型の広帯域円偏光板への適用事例を紹介した。従来のPSAシートを用いた場合には広帯域円偏光板を構成する接着層の合計厚みは35μmであったのに対し、PCAシートを用いる事により25μmまで薄膜化する事に成功した。

UVPシリーズの膜厚は5～50μmまで対応可能であり、偏光板/位相差フィルム用途以外にも、その他の光学フィルム積層体、LCDと意匠板の接着、タッチパネルと意匠板の接着、LCDとタッチパネルの接着等の様々な用途に適用できると考えており、現在、市場開発を進めている。

引用文献

- 1) 福沢敬司, 接着の技術, 9, 2, 1 (1990).
- 2) セメダイン株式会社. 工業用セメダイン スーパーXシリーズ.
http://www.cemedine.co.jp/product/industry/super_x.html,
(参照 2010-9-29).
- 3) 関谷昌彦, 接着の技術, 25, 1, 31 (2005).
- 4) 福井弘司, 接着の技術, 29, 1, 20 (2009).
- 5) 谷内健太郎, 大槻重義, 大房一樹, 橘美樹, 第18回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, p54 (2009).
- 6) 苗村省平, “はじめての液晶ディスプレイ技術”, 工業調

-
- 査会 (2004) pp.161～pp.165
- 7) ㈱テクノタイムズ社編, “FPDの光学材料”, ㈱テクノタイムズ社 (2007) pp.77～pp.78
- 8) 所司 悟, 接着と塗装研究会講座 “フラットパネルディスプレイをとりまく接着技術” 講演要旨集, pp.21～pp.22 (2008).