

●光硬化型粘接着フィルムのタッチパネルへの応用

Application to the Touch Panel Use of UV-curable Adhesive Film

大房 一樹
Kazuki Ofusa

Key Word : Touch Panel, Pressure-Sensitive Adhesive, OCA, UV-curable, Blister Resistance, Gap filling

1 緒言

光硬化型粘接着フィルムは、硬化前は粘着剤のように室温貼合が可能で、貼合後に光照射することで架橋・硬化し、永久接着剤として機能するフィルム状接着剤である（図1、2）。本接着剤は、室温で貼合可能という粘着剤の利便性は維持した上で、「光硬化性」という特徴を活かすことにより、従来の粘着剤では達成困難だった性能バランスを実現することが可能である¹⁾。



図1 光硬化型粘接着フィルム 外観

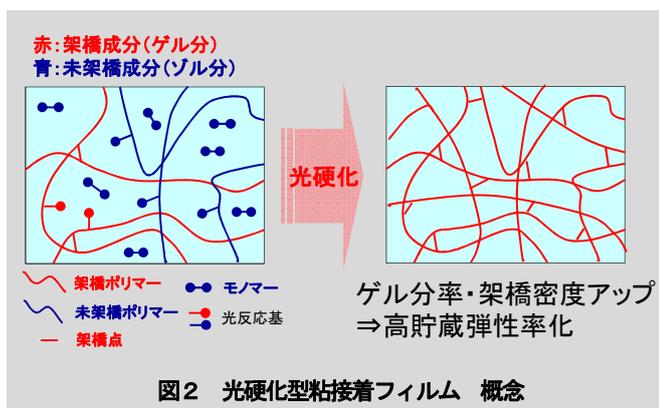


図2 光硬化型粘接着フィルム 概念

粘着剤の性能向上が強く求められている用途の一つに、近年急速に市場が拡大しているタッチパネル²⁾が挙げられる。タッチパネルはガラスやプラスチックの積層体であり、それらの貼合にフィルム状の粘着剤である光学用粘着剤（Optically Clear pressure-sensitive Adhesive、OCA）が多く用いられている²⁾。

図3にOCAを用いた静電容量式タッチパネルの構成例を示す。

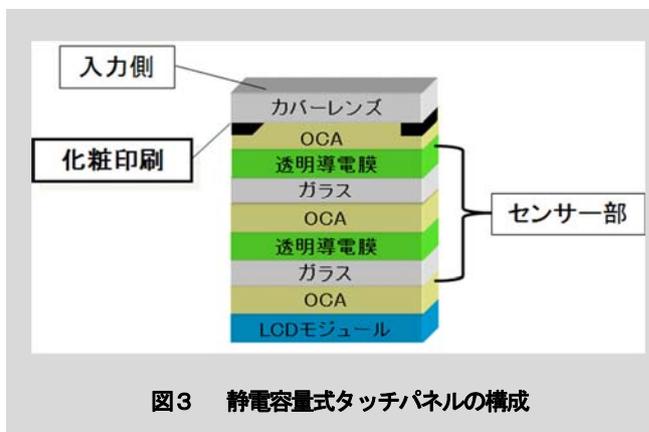


図3 静電容量式タッチパネルの構成

最近のタッチパネルは、化粧印刷の膜厚が大きくなる傾向にあるため、カバーレンズとセンサー部の間を接着するOCAは段差追従性向上の要望が強い。しかし、段差追従性を向上させるため貯蔵弾性率を低減すると、耐久性の低下を招きやすいと言われる²⁾。

さらに最近では、カバーレンズの耐衝撃性を向上させるため、材質を化学強化ガラスからポリカーボネートやアクリル樹脂等のプラスチックへ変更する検討が行われている。その際、加熱や高湿度などの環境下でプラスチックとOCAの間で発泡やハガレが生じることが問題となっており、その改良も課題となっている³⁾。

筆者は、光硬化型粘接着フィルムをタッチパネル用段差充填樹脂として応用することで、段差追従性と耐久性を両立できることを以前に報告している¹⁾。本稿では、さらにポリカーボネートを貼合した際の耐発泡性を改良した「アロニックス®UVP-1254」を開発したので紹介する。

2 試験条件

本稿で用いた光硬化型粘接着フィルムと比較用のOCAは、すべて膜厚 100 μm のものを用いた。

すべての積層サンプルは、被着体の貼合後にオートクレーブ処理を実施し、その後 30分以内に光照射を行った。条件を以下に示す。なお、比較用のOCAはオートクレーブ処理のみ実施した。

(オートクレーブ処理)

装置：千代田電機工業製 卓上型加圧脱泡装置 TBR-200

条件：50°C×30分、0.5 MPa

(光照射)

ランプ：高圧水銀ランプ

照度・積算光量：200 mW/cm^2 、2000 mJ/cm^2 (365 nm)

2.1 光学特性

東洋紡績製 PETフィルム「コスモシャイン®A-4300」(50 μm) と松浪硝子工業製白スライドガラスS-1112 (板厚 1.0 mm) を、段差充填用樹脂を介して貼合し、前述の条件で測定サンプルを作製し、以下条件で測定した。

(全光線透過率・ヘイズ)

装置：村上色彩技術研究所製 DOT-3C

光源：D65

角度：10°

(イエローインデックス)

装置：日本電色製 NDH-2000

光源：D65

2.2 剥離強度

前述の光学特性用サンプルと同じ条件で作製し、以下条件で測定した。

装置：エー・アンド・ディ製テンシロンRTE-1210

剥離角度：180°

剥離速度：50 mm/分または300 mm/分

剥離温度：25°Cまたは85°C

2.3 段差追従性

PMMA板 (板厚 1.0 mm) に段差充填用樹脂を転写し、その後下記条件で、印刷段差 (膜厚 10~40 μm) を設けたガラス基板に貼合した。

貼合方法：常圧ロールラミネート

貼合圧力：0.3 MPa

前述の条件でオートクレーブ処理・光硬化した後、目視で印刷段差付近に存在する気泡の有無を観察し、段差追従性を評価した (図4)。

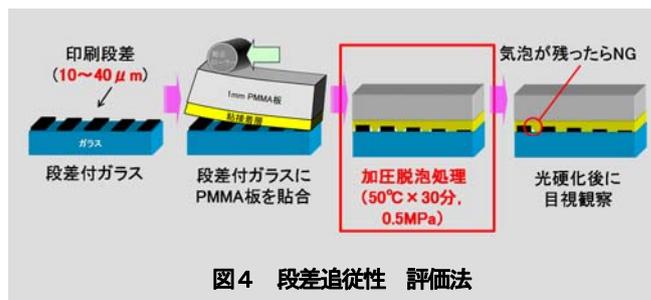


図4 段差追従性 評価法

2.4 耐発泡性

「コスモシャイン®A-4300」(100 μm) に段差充填用樹脂を転写し、あらかじめ95°C×24h加熱して脱水処理を行ったポリカーボネート板 (住友ベークライト製「ポリカエース®EC105」、板厚 1.0 mm) の両面に貼合した。その後、前述の条件でオートクレーブ処理・光硬化した後、85°C/85%RH×500h条件で環境試験を行い、目視で発泡の有無を観察し、耐発泡性を評価した。

2.5 耐冷熱衝撃性

あらかじめ95°C×24h加熱して脱水処理を行ったハードコート付ポリカーボネート板 (三菱ガス化学製「ユーピロン®MR58」、板厚 1.0 mm) の片面に段差充填用樹脂を転写し、その後下記条件で、ガラス基板 (松浪硝子工業製白スライドガラス、板厚 1.0 mm) に貼合した。

貼合方法：常圧ロールラミネート

貼合圧力：0.3 MPa

前述の条件でオートクレーブ処理・光硬化した後、下記条件で冷熱サイクル試験を実施し、目視で外観観察し、耐冷熱サイクル性を評価した。

装置：エスペック製小型冷熱衝撃装置 TSE-11

試験条件：-30°C~85°C、保持時間 30分、100サイクル

2.6 動的粘弾性

段差充填用樹脂の重剥離フィルム側から下記条件で光照射を行い、硬化フィルムを積層して膜厚 1.0 mmのサンプルを得た。

ランプ：高圧水銀ランプ

照度：200 mW/cm^2 (365 nm)

積算光量：2000 mJ/cm^2 (365 nm)

その後、下記条件で動的粘弾性 (温度分散) を測定した。なお、未硬化フィルムの動的粘弾性は光照射せず、そのまま積層して膜厚 1.0 mmのサンプルを得た。

装置：アントンパール・ジャパン製 Physica MCR-301

測定モード：剪断

昇温速度：2°C/分

温度範囲：-30~100°C

周波数：1 Hz

歪み：0.05%

3 樹脂設計

3.1 基本組成

光硬化型粘接着フィルムは、光照射する前の状態ではOCAと同様、2枚の離型フィルムにサンドイッチされた構造となっている。光硬化前の状態で凝集力が不足すると、離型フィルムを剥離する際に粘着層が凝集破壊して使用に耐えないため、光硬化前の状態でも適度な凝集力を付与することが重要である。

当社の光硬化型粘接着フィルム「アロニックス®UVPシリーズ」は、低T_gかつ高分子量の感光性アクリルポリマーに、反応性可塑剤として特殊（メタ）アクリレートを配合している。さらに、熱架橋剤によりポリマー間を架橋させることで、光硬化前の状態でも適度な凝集力をもたせ、かつ十分な室温粘着性を発揮できるよう設計している（図5）。

1. 感光性アクリルポリマー
<ul style="list-style-type: none"> 粘着性（低T_g） 凝集力（高分子量） 光硬化性
2. 特殊（メタ）アクリレート
<ul style="list-style-type: none"> 反応性可塑剤 硬化後貯蔵弾性率の調整
3. 光開始剤・増感剤
<ul style="list-style-type: none"> 光吸収により重合活性種を発生
4. 熱架橋剤
<ul style="list-style-type: none"> ポリマー間架橋による凝集力アップ
5. その他（安定剤など）
<ul style="list-style-type: none"> 保存安定性、着色防止など

図5 基本組成

3.2 光硬化前ゲル分率の調整

OCAの段差追従性向上のためには、貯蔵弾性率の低減が有効であると言われている²⁾。筆者も、OCAと比較して室温～高温域で貯蔵弾性率が低い光硬化型粘接着フィルムは、段差追従性がOCAよりも良好であることを報告している¹⁾。

しかし、実際にタッチパネル用段差充填樹脂として使用する場合、室温の貯蔵弾性率が低すぎると、裁断時の加工適性が低下する。段差追従性と加工適性の両立を目指すため、室温の貯蔵弾性率はある程度高くして加工適性を満足させつつ、高温域の貯蔵弾性率を低くして段差追従性を向上させる検討を行った。

図6に、熱架橋剤の量を調整して、光硬化前のゲル分率を変化させたときの動的粘弾性スペクトルを示す。

光硬化前のゲル分率を低くすると、室温域の貯蔵弾性率の変化は小さいが、高温域の貯蔵弾性率は大きく低減する。

また、粘性項の寄与を示す損失正接tan δが大きくなり、より液体としての性質が強くなっていることが判る。

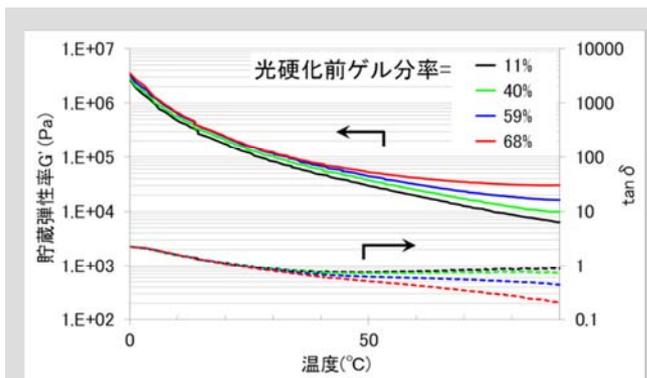


図6 光硬化前 ゲル分率と動的粘弾性

次に、表1に上記サンプルの各種評価結果（ゲル分率／動的粘弾性／段差追従性／剥離強度）を示す。

表1 ゲル分率／動的粘弾性／段差追従性／剥離強度

光硬化前ゲル分率 (%)	光硬化前 動的粘弾性				追従可能段差 (μm)	光硬化後	
	25°C		90°C			対ガラス剥離強度 (N/25mm)	
	貯蔵弾性率 (kPa)	tan δ	貯蔵弾性率 (kPa)	tan δ		25°C	85°C
11	120	1.00	6	0.88	20	35.9	6.5
40	136	0.95	10	0.72	15	36.6	6.4
59	154	0.93	16	0.44	10	31	3.9
68	161	0.92	30	0.20	<10	23.6	3.7

ゲル分率を低減することで、段差追従性と剥離強度が同時に改善されることが判る。これは、ゲル分率の低減に伴い高温域で粘着層が変形・流動しやすくなり（低貯蔵弾性率・高tan δ）、基材貼合後のオートクレーブ処理によって基材の凹凸への追従性が高まったためと推測される。一方、室温の粘弾性挙動は高温域よりは大きく変化していないため、ゲル分率を低くしても、裁断時の加工適性はある程度維持することが可能である。

しかし、過度にゲル分率を低くすると、粘着層の縁から樹脂がしみだす現象や、前述した離型フィルム剥離時の凝集破壊が発生しやすくなるので、適切にコントロールする必要がある。

3.3 ポリマーへの感光性基の導入

前述したように、段差追従性を向上させるには、光硬化前での高温域の貯蔵弾性率を低減（tan δは上昇）させることが有効である。一方、貯蔵弾性率の低減は耐久性の低下を招きやすいため³⁾、光硬化した後は高温域の貯蔵弾性率を高くする必要がある。すなわち、段差追従性と耐久性を高いレベルでバランスさせるには、光硬化前後で高温域の貯蔵弾性率を大きく変化させられる樹脂設計が好ましい。

上記樹脂設計のためには、アクリルポリマーに光硬化性を付与し、

より光硬化後の架橋密度をアップできるようにすることが有効である。その手法としては、エポキシ基などのカチオン重合性官能基を持ったビニルモノマーの共重合⁴⁾、ポリマーのカルボキシル基や水酸基、イソシアネート基などの官能基を(メタ)アクリロイル基に変換する方法⁵⁾、ベンゾフェノン骨格を持った(メタ)アクリレート⁶⁾の共重合⁶⁾などが挙げられる。

「アロニックス[®]UVPシリーズ」は、当社が独自に開発したマレイミドアクリレート(図7)を共重合することにより、アクリルポリマーに光硬化性を付与している⁷⁾。本手法は、N-置換マレイミド基の光二量化反応を利用するものであり、簡便にアクリルポリマーに光硬化性を付与することができる。さらに、N-置換マレイミド基は水素引抜きによりラジカルを発生させるため、光開始剤としての機能も有する(図8)。

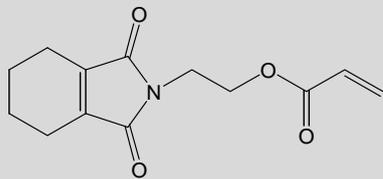


図7 マレイミドアクリレート

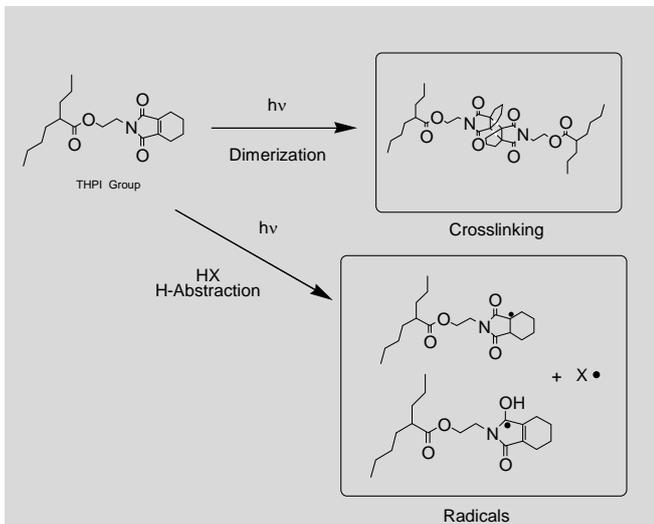


図8 マレイミドアクリレート共重合ポリマーの光反応性

図9に、マレイミドアクリレートの共重合量と光硬化後の粘接着層の貯蔵弾性率の変化を示す。共重合量を増すことで架橋密度がアップし、高温域の貯蔵弾性率が向上している。

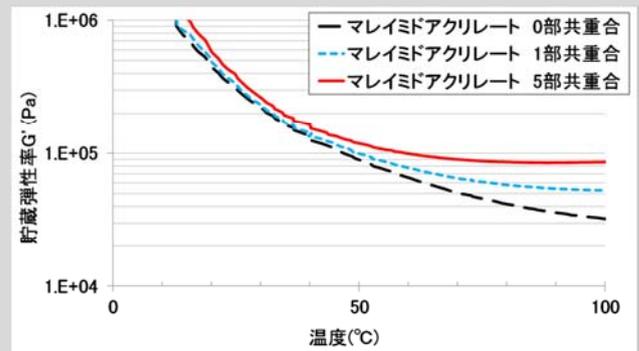


図9 マレイミドアクリレート共重合量と光硬化後 貯蔵弾性率

3.4 貯蔵弾性率と剥離強度の高バランス化

カバーレンズをプラスチック化した際のOCAの発泡は、プラスチックに含まれる水分⁸⁾や、OCAに含まれる溶剤や残留モノマー⁹⁾などが、加熱や加湿条件下で揮発することが原因との報告がある。

その対策として、OCAの高温での剥離強度を高くして、揮発分が気化する時の圧力による剥がれを防止することや⁹⁾、OCAの貯蔵弾性率を高くして、気泡の発生や微小気泡の集合を抑制する⁹⁾などの手法が提案されている。一方、後者の対策の場合、貯蔵弾性率を高くしすぎると、剥離強度が低下する傾向があるとされる⁹⁾。

そこで筆者らは、一般的なOCAではトレードオフとなりがちな貯蔵弾性率と剥離強度の両方を、光硬化型粘接着フィルム「光硬化性」を利用することで高バランス化させ、耐発泡性が改良できないか検討した。その手法としては、3.2で述べたような光硬化前のゲル分率低減や、特殊(メタ)アクリレートの種類・配合量の最適化、感光性アクリルポリマーのT_gや感光性基当量の調整などを用いた。

表2と図10に、特殊(メタ)アクリレートの配合量と、感光性アクリルポリマーの組成を調整し、光硬化後の高温での貯蔵弾性率と剥離強度を変化させたRun-1~4の評価結果を示す(OCA-1、2:通常のOCA)。

表2 85°C貯蔵弾性率/85°C剥離強度/耐発泡性

サンプル名	85°C貯蔵弾性率(kPa)	85°C対ポリカ剥離強度(N/25mm)		耐発泡性
		50mm/分	300mm/分	
OCA-1	53.1	4.1	7.9	×
OCA-2	74.8	3.1	5.5	×
Run-1	54.6	6.9	13.1	×
Run-2	70.2	4.8	7.8	×
Run-3	79.0	9.2	18.0	○
Run-4	93.1	6.9	11.2	○

4 「アロニックス®UVP-1254」

開発品「アロニックス®UVP-1254」は、タッチパネル用段差充填樹脂として設計された光硬化型粘接着フィルムである(表3)。本グレードは、3章で述べた手法を適切に用いることで、裁断加工性は維持しつつ段差追従性を向上させている。さらに、剥離強度と貯蔵弾性率の高バランス化を実現することで、従来のOCAよりも良好な耐発泡性を達成している。

また、適切な樹脂設計を行うことにより、従来のOCAと同等レベルの光学特性(全光線透過率・ヘイズ・色相)を示し、耐冷熱衝撃性も良好である。

5 まとめ

本稿では、光硬化型粘接着フィルムをタッチパネル用段差充填樹脂に応用した例について述べ、従来の粘着剤と比較して段差追従性/耐発泡性等の性能バランスに優れた開発品「アロニックス®UVP-1254」を紹介した。

電子・電気用途や光学部材用途では、今後も粘着剤に対する要求性能はますます高まることが予想される。光硬化型粘接着フィルムは、従来の粘着剤では両立が困難だった性能バランス(高弾性率-高剥離強度など)を実現できる接着剤として、今後も応用が進むものと期待される。

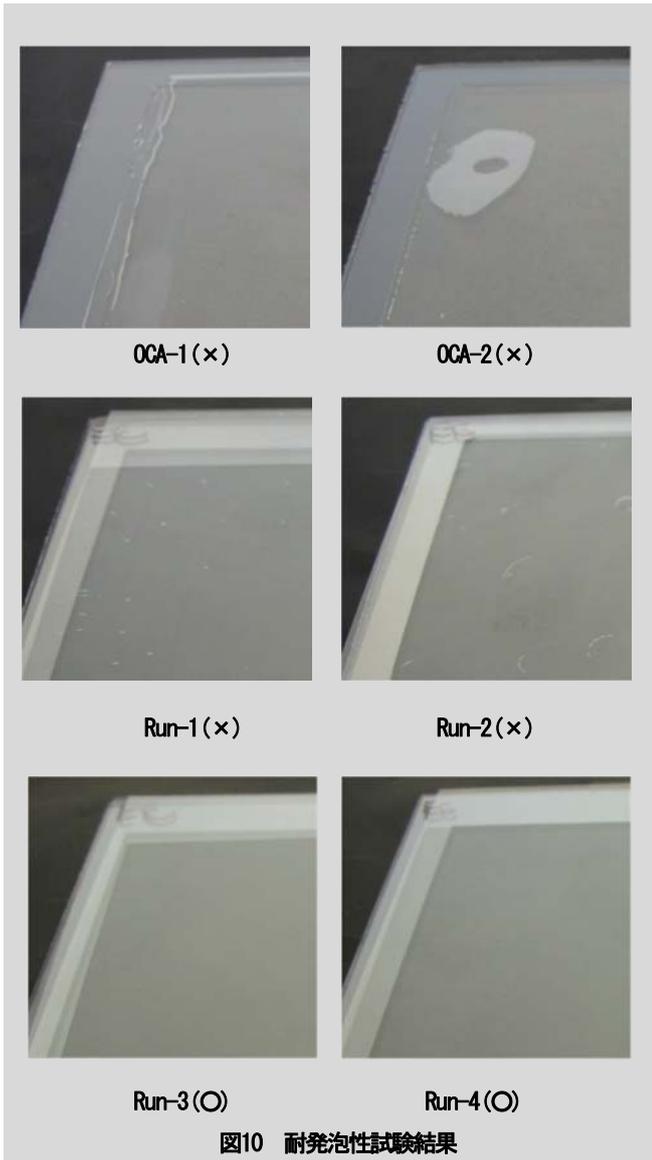


図10 耐発泡性試験結果

光硬化後の高温での貯蔵弾性率と剥離強度が高いRun-3、4は耐発泡性が良好だったのに対し、貯蔵弾性率の低いOCA-1、Run-1や、剥離強度の低いOCA-2、Run-2は耐発泡性が不良であった。この結果は、耐発泡性の改良には高温での貯蔵弾性率と剥離強度の両方を高バランスさせることが有効であることを示唆している。

表3 「アロニックス®UVP-1254」性能

サンプル名	光学特性				光硬化前 25°C 貯蔵弾 性率 (kPa)	追従可能 段差 (μm)	耐冷熱 衝撃性	耐発 泡性	光硬化後 剥離強度(N/25mm)				
	透過率 (%)	ヘイズ (%)	イエロー インデックス						対ガラス		対ポリカ		
			初期	95°C × 500hr					25°C	85°C			
									300mm /分	50mm/ 分	300mm /分	50mm/ 分	300mm /分
UVP-1254	90.5	0.59	0.41	0.80	273	35	○	○	29.7	7.8	11.6	6.6	11.2
OCA-1	91.0	0.53	0.38	0.86	135	20	○	×	25.6	8.6	11.7	4.1	7.9
OCA-2	91.1	0.54	0.39	1.48	199	15	○	×	19.3	3.6	8.0	3.1	5.5

引用文献

- 1) 大房一樹, 東亜合成グループ研究年報TREND, **15**, 25 (2012).
- 2) 本郷有記, コンバーテック, **38**(5), 87 (2010).
- 3) 中村賢一, 森穂高, 東亜合成グループ研究年報TREND, **18**, 13 (2015) .
- 4) 福井弘司, 接着の技術, **29**(1), 20 (2009).
- 5) 秋山護, 岡部年孝, 接着の技術, **25**(1), 6 (2005).
- 6) 特開2011-184582 (スリーエム) .
- 7) E.Okazaki, M.Niwa, Radtech2002 Technical Conference Proceedings, pp.1088~1098. (2002) .
- 8) 森穂高, 白崎雅彦, 東亜合成グループ研究年報TREND, **17**, 11 (2014).
- 9) 神田幸宗, 科学と工業, **86**(11), 409 (2012).