

●タッキファイヤの表面偏析技術を利用した高耐熱性アクリル系粘着剤の開発 Novel Acrylic Pressure-Sensitive Adhesive based on Tackifier Segregation Onto the Surface

中村 賢一
Ken-ichi Nakamura

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

1 緒言

溶剤型アクリル系粘着剤は、ラジカル重合により各種モノマーを共重合できることから設計の自由度が高く、アクリル樹脂の特長である耐候性、透明性に優れることが知られている。そのため、日用雑貨などの用途だけでなく、要求特性の厳しい家電分野や自動車分野など高付加価値の用途でも多く使用されている。しかし、ポリオレフィン等の低極性材料に対して接着しにくいことや、高温では粘着力が低下することなどの欠点も有する。

近年、自動車の軽量化のため、各種部品の樹脂化が進んでおり、ポリプロピレン (PP) やエンジニアリングプラスチック等が用いられる機会が増加している。しかし、これらの材料は、低極性、高結晶化などの理由から接着しにくく、高い粘着力を示す粘着剤が求められている。

また、スマートフォンを始めとする近年のモバイル機器の普及、車載ディスプレイ市場の増大に伴い、より厳しい環境下における信頼性が要求されるようになってきており、高温、高温下でも剥がれない粘着剤が望まれている。

ポリオレフィンなどの難接着材料に対して粘着力を向上する手段として、タッキファイヤ (TF) の添加が有効である。

図1には、アクリル系粘着剤ベースポリマー (BP) に対して、スチレン系 TF を添加した際の PP に対する剥離強度を示した。

室温では、スチレン系 TF の添加量増加に伴って剥離強度が顕著に増大する。しかし、60℃や85℃のような高温下では、TF 添加による剥離強度の向上効果が見られなくなってしまう。

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¹⁾³⁾。表面偏析は、各成分の表面自由エネルギー、分子量、及び互いの相溶性に関係する。

このような背景の中、我々は BP に対して適切に設計した TF を添加することで TF を粘着剤表面に偏析させ、アクリル系粘着剤の特長を維持しつつ、低極性材料への接着性や高温粘着力を改善できる技術を見出した⁴⁾。

本稿では、TF が表面偏析した新規粘着剤 (以下、TF 偏析粘着剤と呼ぶ) の基本特性、粘着性能、及び各種用途を想定した性能評価結果について記す。

2 実験

2.1 粘着シートの作製

表面偏析する TF が配合された粘着剤の酢酸エチル溶液に、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上にドクターブレードで塗工し、80℃、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を貼り合せ、40℃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。

TF 偏析粘着剤と比較するために、TF 未添加の一般的な粘着剤、及び従来の TF としてスチレン系 TF を 20 wt% 配合した粘着剤も同様な方法で粘着シートを作製した。

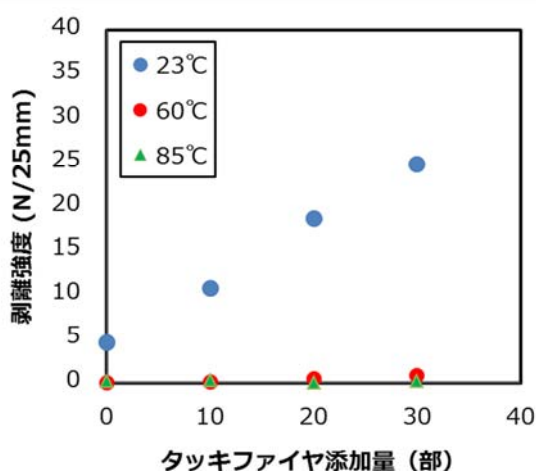


図1 タッキファイヤ添加量とPPに対する剥離強度の関係

東亜合成株式会社 R&D 総合センター 製品研究所
New Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

2. 2 XPS 測定

粘着剤の最表面（数 nm）における組成 BP/TF 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° とした。

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(1)により算出した。

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

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。

また、表面からの深さ分析は、C₆₀ クラスタイオン銃によりエッチングして、XPS 測定することにより評価した。イオン銃の加速電圧は、7 kV とした。BP 及び TF のエッチング速度は、シリコンウエハー上にそれぞれをスピコートし、エリプソメーターにより正確に膜厚が見積もられた試料を C₆₀ クラスタイオン銃でエッチングされた時間から算出した。本条件で算出した BP 及び TF のエッチング速度は、それぞれ 17 nm/min、及び 12 nm/min であった。

2. 3 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°C/min、周波数 1 Hz で 8 mm ϕ の平行プレートを用いて行った。試験片には、2. 1 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。

2. 4 180° 剥離強度測定

基材を PET フィルム（100 μ m 厚）としてもう片側を各被着体に貼り合せ、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。

3 TF 偏析粘着剤の特徴

3. 1 XPS による TF 偏析粘着剤の表面の構造評価

TF 偏析粘着剤、及び、スチレン系 TF を添加した粘着剤の XPS 測定における C1s スペクトルを図 2 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。また、TF 添加量と式(1)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 1 に示した。

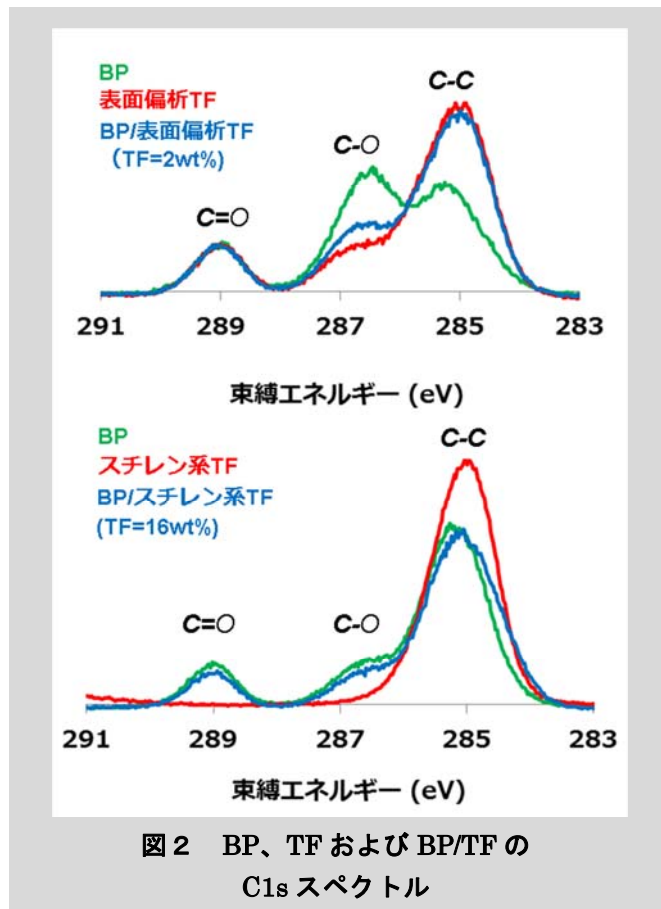


図 2 BP、TF および BP/TF の C1s スペクトル

表 1 表面の TF 濃度（ W_{S-TF} ）

	TF偏析粘着剤	スチレン系TF添加粘着剤
TF添加量	2wt%	16wt%
W_{S-TF}	78wt%	15wt%

TF 偏析粘着剤の C1s スペクトルは、TF 単体に近い C1s スペクトルを示し、TF 添加量が 2 wt% にもかかわらず W_{S-TF} は 78wt% となり、TF が高い割合で表面に偏析していることがわかった。また、TF の表面偏析は、粘着剤の両界面で起こっていることも確認した。

一方、スチレン系 TF 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 15 wt% と TF 添加量に近い値を示し、TF 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、TF 偏析粘着剤における TF 偏析層の厚みを評価するため、C₆₀ クラスタイオン銃によりエッチングしながら XPS 測定し、深さ分析を行った。粘着剤の表面からの深さに対する TF 濃度を図 3 に示した。

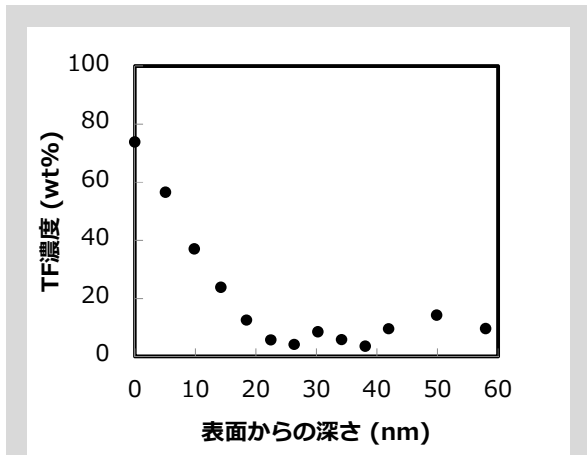


図3 TF 偏析粘着剤における TF の深さプロファイル

最表面では 75 wt%であった TF 濃度は、深さに対して徐々に低下し、20 nm 付近で一定となり、TF 偏析層の厚みは 20 nm 程度であることが判った。TF 偏析粘着剤は、BP と TF の屈折率が異なるにもかかわらず、TF 未添加と同等の高い透明性を示す（どちらもヘイズ 0.5%以下）。これは、TF 偏析層が 20 nm 程度と非常に薄いためであると考えられる。

3.2 TF 偏析粘着剤の粘弾性

TF 偏析粘着剤、及び TF 未添加の一般的な粘着剤のずり粘弾性測定による貯蔵弾性率 G' の温度依存性を図 4 に示した。

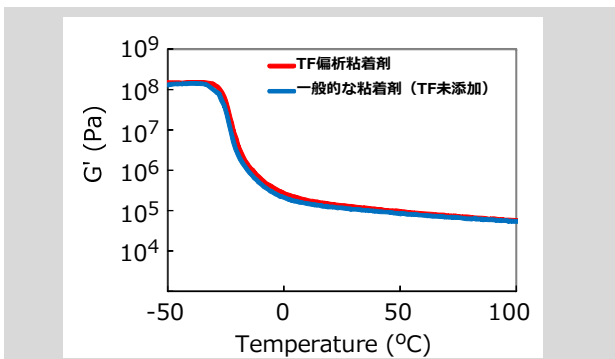


図4 貯蔵弾性率 (G') の温度分散

TF 偏析粘着剤は、TF 未添加の一般的な粘着剤とほぼ同じ粘弾性スペクトルを示し、アクリル粘着剤が有する柔軟性が維持されることが判った。一方で、XPS 測定により T_g の高い TF が高い割合で粘着剤表面に偏析していること確認している。以上のことから、TF 偏析粘着剤は、粘着剤の表面近傍では T_g が高く、全体としては柔軟な性質であると推定された。

4 TF 偏析粘着剤の粘着特性

4.1 シクロオレフィンポリマーに対する剥離強度

ポリオレフィン的一种であるシクロオレフィンポリマー (COP) に対する剥離強度を 23°C、60°C、及び 85°C 下で測定した。測定温度と COP に対する剥離強度の関係を図 5 に示した。

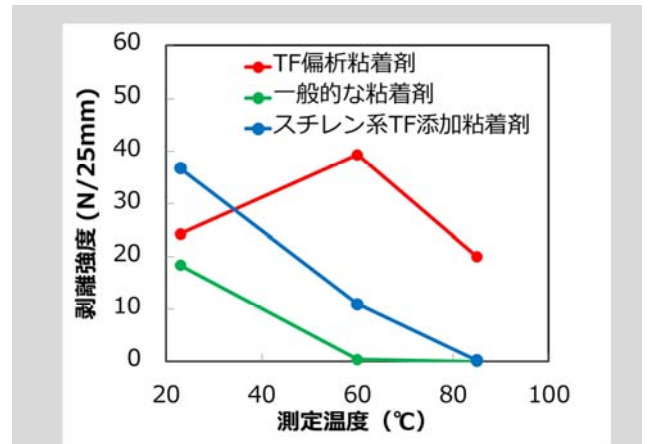


図5 各測定温度における COP に対する剥離強度

一般的な粘着剤およびスチレン系 TF を添加した粘着剤は、室温で高い剥離強度を示すものの、高温では顕著に剥離強度が低下した。一方、TF が表面偏析した粘着剤は、室温だけでなく、60°C、85°C のような高温域でも高い剥離強度が維持された。

4.2 耐久試験前後の剥離強度変化

TF 偏析粘着剤で貼り合せたポリカ板/PET フィルムの積層体を 90°C 及び 60°C/90%RH 環境下に 500, 800, 1000 h 静置した。取り出し後 23°C/50%RH の恒温室に 1 日静置し、剥離強度を測定することにより、剥離強度の経時変化を調べた。耐久試験時間に対する剥離強度を図 6 に示した。

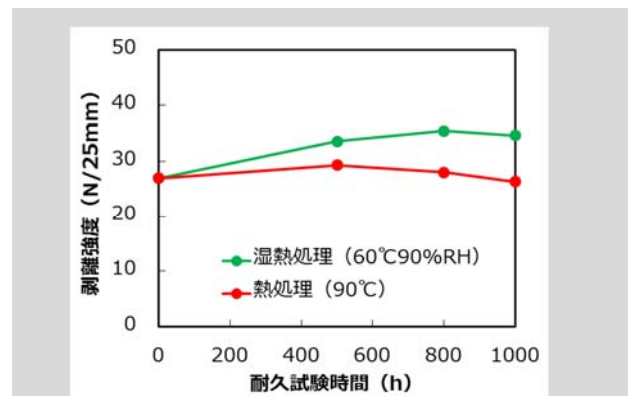


図6 各耐久試験時間における剥離強度

どちらの耐久試験でも剥離強度の低下は見られず、本耐久試験環境下、1000 h では、粘着剤の劣化がないことが判った。

4.3 各被着体に対する剥離強度

各粘着剤を用いて、様々な被着体に対する剥離強度を測定した。剥離条件は、23°Cで3 mm/min と非常に低い剥離速度で測定した。一般的に、剥離速度を低くすると、温度時間換算則から高温条件となるため、剥離強度が低下する傾向にある。各被着体に対する剥離強度を図7に示した。

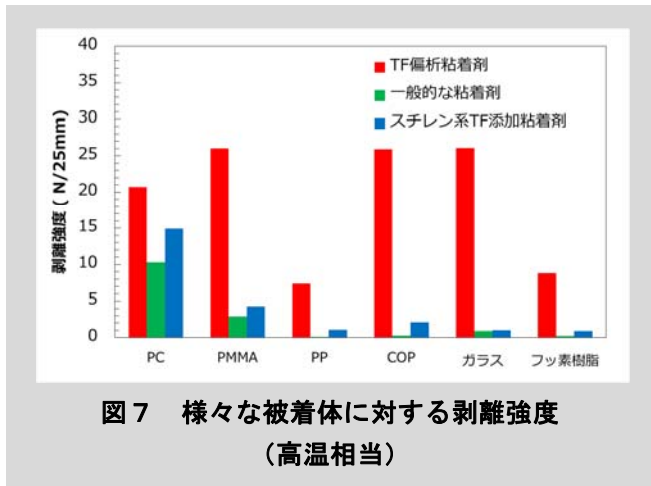


図7 様々な被着体に対する剥離強度 (高温相当)

一般的な粘着剤、及びスチレン系TFを添加した粘着剤は、すべての被着体に対して低い剥離強度を示した。特に、PP、COP、ガラス及びフッ素樹脂 (エチレンテフロン共重合体) に対しては、ほとんど強度がでなかった。

一方、TF 偏析粘着剤は、このような高温相当条件でも、すべての被着体に対して比較的高い剥離強度を示した。このように、TF 偏析粘着剤は、被着体の極性に限らず、高温条件で高い剥離強度を示すことが確認された。

4.4 剥離挙動の観察

これまでの結果から、TF 偏析粘着剤は、様々な材料に対して高温域で高い剥離強度を示すことが確認された。このようなTFを粘着剤表面に偏析させることによる効果のメカニズムを理解するため、剥離挙動を観察した。被着体をガラス、基材をPETの構成で貼り合せ、90°の角度で剥離した際の、側面から撮影した粘着剤の剥離挙動を図8に示した。なお、剥離速度は、23°C、3 mm/min と高温相当の条件とした。

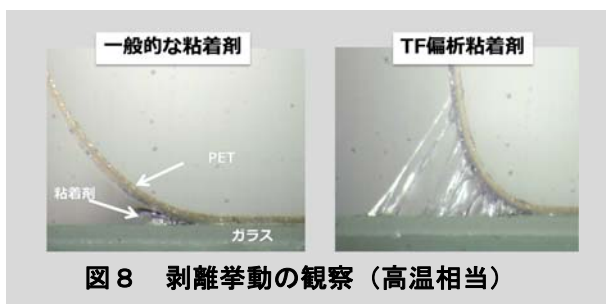


図8 剥離挙動の観察 (高温相当)

一般的な粘着剤では、高温相当の条件のため、粘着剤が少し伸びた状態で被着体界面から剥離した。一方、TF 偏析粘着剤では、粘着剤が大きく伸びた状態で被着体界面から剥離した。このことから、TF 偏析粘着剤は、高温条件での界面接着力が非常に高くなっており、これにより高温下における剥離強度が大幅に改善されたものと推定される。

5 各用途における性能評価

5.1 タッチパネル用粘着剤

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9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。

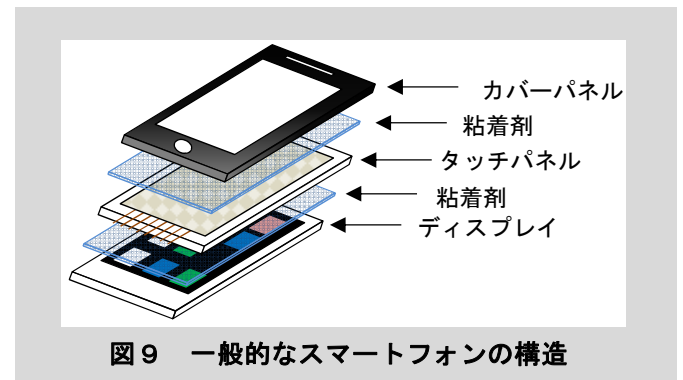


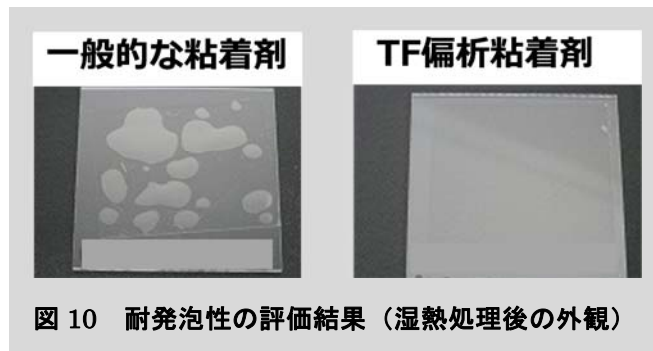
図9 一般的なスマートフォンの構造

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、透明性や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への追従性などが求められることもある⁵⁾。

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、湿熱負荷により接合部に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⁶⁾。

そこで、作製した粘着シートをPC板 (ユーピロン NF-2000、三菱ガス化学社製、1.5 mm 厚) とPET (DIAFOIL T-680 E100、三菱ガス化学社製、100 μm 厚) に貼り合せ、50°C、0.5 MPa、20 分の条件で圧着し、85°C/85%RH の恒温恒湿槽に24 h 静置して、オープンから取り出し後の外観を

観察することにより、耐発泡性を評価した。耐発泡性の結果を図 10 に示した。



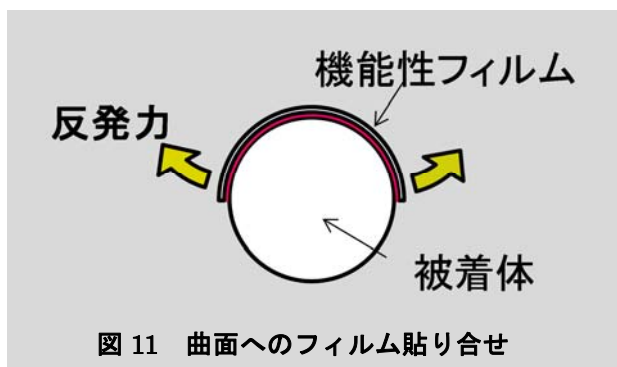
一般的な粘着剤では、湿熱処理後に大きな発泡が生じたのに対して、TF 表面偏析粘着剤は発泡が抑制された。その後、85℃/85%RH 下で 1000 h 静置しても発泡は見られなかった。

一般的な粘着剤で観察された発泡は、粘着剤と PET の界面で生じていたため、85℃下における PET に対する剥離強度を測定した。一般的な粘着剤が 1.4 N/25 mm であったのに対して、TF 偏析粘着剤は 12.2 N/25 mm と 8 倍以上の高い粘着力を示した。そのため、TF 偏析粘着剤が発泡を抑制したのは、PC 板から放出される水蒸気による圧力を、高い粘着力で抑え込んだことによるものと考えられる。

なお、当社の簡易的な評価では、TF 偏析粘着剤の段差追従性は、一般的な粘着剤と同等レベルであった。

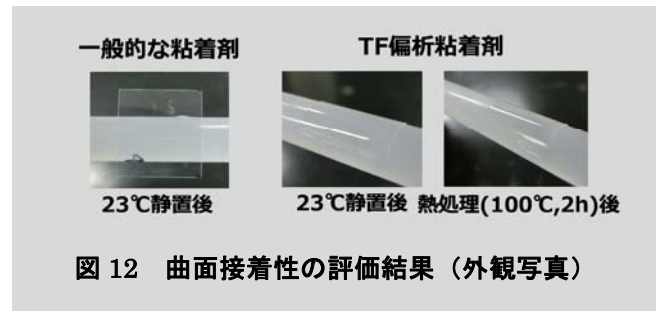
5.2 曲面用粘着剤

近年、フレキシブルディスプレイを始めとして、曲面に高弾性率の機能性フィルムを貼り合わせる機会が増えている。しかしその際、図 11 に示すように、高弾性率フィルムの反発力により、端部から剥がれが生じてしまう課題がある。



そこで、8mmφのPPの円柱の棒に、PETフィルム(100μm厚)を円周の半分貼り合せた状態で、50℃、0.5Mpa、20minの条件で圧着し、外観を観察することで、曲面の接着性を評価した。

曲面の接着性を評価した外観写真を図 12 に示した。



一般的な粘着剤では、23℃で静置するだけで、PETフィルムが端部から徐々に剥がれ、24h後には完全に剥離した。一方、TF 偏析粘着剤は、23℃で静置するだけでなく、その後100℃で2h熱処理をしても、剥がれが生じなかった。

このような高弾性率フィルムの曲面端部からの剥がれは、一般的に、非常に低い剥離速度で徐々に起こる。前述のように、TF 偏析粘着剤は、3mm/minのような低速域でも高い剥離強度を示すことが一つの特長であり、低速域の高い粘着力により、曲面に対して高い接着性を示したと推定される。

5.3 加飾フィルム用粘着剤

近年、VOC排出問題や意匠性向上の要求から、塗装レスの加飾ニーズが高まっている。特に自動車分野では、シボ加工等の意匠性に優れた加飾フィルムを、複雑な形状の成形体にも対応できる真空圧空成形法を用いて貼り合わせる加飾技術が注目されている⁷⁾。しかし、真空圧空成形法では、端部などの曲面を有する箇所、加飾フィルムが最大300%程度に伸びた状態で貼られるため、自動車内・外装材に要求される耐熱試験で剥がれが進行するという問題がある。

そこで、図 13 に示すように、曲率を有するポリスチレン素材の樹脂成形体に TF 偏析粘着剤を用いて、PMMA 加飾フィルム(クリア)を135℃で真空圧空成形により貼り合せた。成形性には問題なく、貼り合わせる事ができた。



次に、加飾フィルムを貼り合せた成形物を110℃で24h静置し、外観を観察することで耐熱性を評価した。一般的な粘着剤では、端部から大幅に剥がれが生じたのに対して、TF 偏析粘着剤は、端部等からの剥がれが生じなかった。

5.4 リワークタイプ粘着剤

ここまで、光学用途及び加飾フィルム用途を想定した評価結果を示し、TF 偏析粘着剤が優れた性能を示すことを確認した。光学用途では、ディスプレイに貼り合わせるなど、被着体が高価である場合があり、歩留まり向上のため、貼り合せ失敗時にリワーク可能な粘着剤が求められる。また、加飾フィルムでは、自動車のボディーなどの大型な被着体に貼り合わせる場合があり、一度できれいに貼り合わせる事が難しく、こちらも貼り直し可能な粘着剤が求められる。

そこで TF 偏析粘着剤の設計を工夫することで、**図 14** に示すように、初期貼り合せ時は微粘着性を示し容易に剥離可能であり、加熱や加圧による圧着により強い粘着力を示すリワークタイプの粘着剤を開発した。

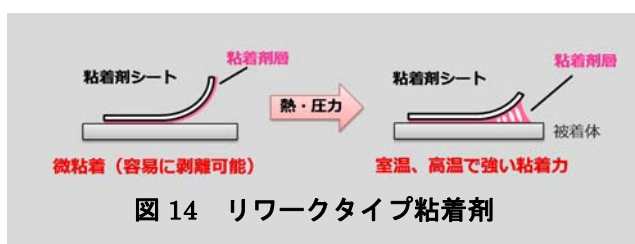


図 14 リワークタイプ粘着剤

図 15 には、2 kg ロールで圧着後、様々な温度で5分間熱処理をしたサンプルのガラスに対する剥離強度 (23°C、300 mm/min) を測定した結果を示した。

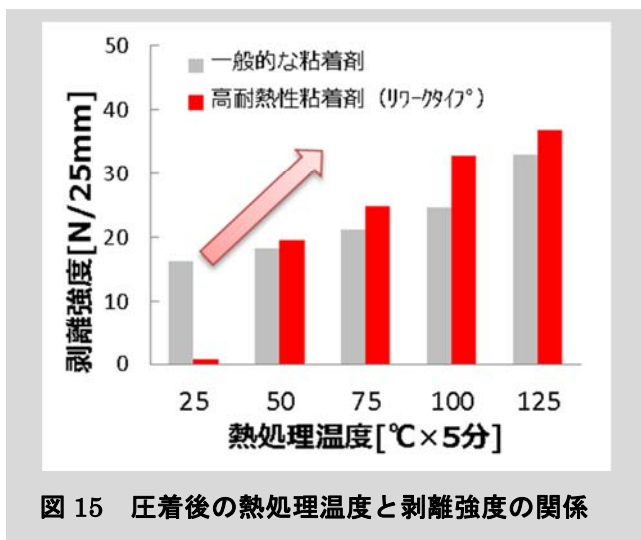


図 15 圧着後の熱処理温度と剥離強度の関係

一般的な粘着剤は、熱処理なし (25°C) でもリワークが不可能なほど高い剥離強度を示した。一方、リワーク性を考慮して設計した TF 偏析粘着剤は、熱処理なしでは剥離強度が非常に低く、リワーク可能であり、50°C、5分の熱処理で劇的に剥離強度が上昇した。なお、このリワークタイプの TF 偏析粘着剤は、これまで記してきたように、高温下における高い粘着力等、TF 偏析粘着剤の特長を有していることも確認している。

6 結 言

BP と TF を適切に組み合わせることで、通常の塗工・乾燥過程で、非常に高い割合で TF が表面に偏析した粘着剤 (TF 偏析粘着剤) を開発した。TF 偏析粘着剤における TF 偏析層の厚みは、20 nm 程度と非常に薄く、アクリル系粘着剤の特長である高い透明性や柔軟性には影響しないことを確認した。

TF 偏析粘着剤は、従来のアクリル系粘着剤 (一般的な粘着剤) では困難だった、高温下で高い粘着力を示した。このような高温下における高い粘着力は、PP などのポリオレフィンを含む、様々な被着体に対して確認された。

TF 偏析粘着剤は、タッチパネル用粘着剤としての湿熱下における発泡抑制、曲面に対する接着性、真空圧空成形により成形した加飾フィルムの耐熱試験に対する剥がれ抑制において、優れた性能を示した。また、TF 偏析粘着剤の設計を工夫することにより、リワーク性を付与することもできた。

今後、TF 偏析粘着剤を市場展開していくと共に、本技術を利用した新たな機能付与にも取り組んでいく予定である。

7 引用文献

- 1) T. Kajiyama, K. Tanaka and A. Takahara, *Macromolecules*, **31**, 3746 (1998).
- 2) K. Tanaka, A. Takahara and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **31**, 863 (1998).
- 3) D. H. K. Pan and W. M. Prest, Jr., *J. Appl. Phys.*, **58**, 2861 (1985).
- 4) 中村賢一, 森穂高, 東亜合成研究年報, **18**, 8 (2015).
- 5) 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”, (2012), p.102.
- 6) 森穂高, 白崎雅彦, 東亜合成研究年報, **17**, 11 (2014).
- 7) 榊井捷平, *科学と工業*, **85**, 10 (2010).