<総説>

(受理: 平成 20 年 10 月 2 日)

LCD 光学フィルム用粘着剤の開発 Development of Pressure Sensitive Adhesive for LCD Optical Film

佐竹 正之*
Masayuki SATAKE

1. 緒言

液晶ディスプレイ (以下 LCD) は、1970 年代初頭に表示デバイスとして初めて製品化されて以来、独自の新しい用途を生み出すことで市場を拡大してきた。電卓に始まり、デジタルウォッチ、PDA、携帯電話、ノート PC、カーナビゲーションへと続く流れである。近年では、薄型・省スペース・目に優しい表示といった LCD の優位性を十分に活かすことで、かつて CRT が独占していた PC 用のモニター市場を席巻するという動きとなっている。さらに、CRT の主戦場であり最大の市場である TV 分野への進出も進んでいる。フラットパネルディスプレイとしては、LCD に加え、プラズマディスプレイ (以下 PDP) やリアプロジェクションなど、様々な方式が市場に登場している。いずれもそれぞれの特徴を活かす形で TV 市場に参入してきたが、現在では、LCD の TV 市場に占める割合が非常に大きなものとなってきている。

これらのフラットパネルディスプレイには、それぞれの方式で内容に違いはあるものの、様々な光学フィルムが使用されている。代表的なものとしては、LCD であれば液晶表示を行うための偏光板であり、PDP であれば外光の写りこみを抑えるための AR (アンチチリフレクション) フィルムなどが挙げられる。この中でも、特に多くの種類の光学フィルムを使用しているのが LCD である。

一般的な LCD の構造の断面図を図 1 に示す。前述した

図 1 LCD の断面構造

偏光板は、一定方向の直線偏光のみを透過し、それと 90° 方向の光を吸収する性質を持ったフィルムである。通常は LCD パネルの上下に各 1 枚ずつ、両方のフィルムがクロスニコル状態になるよう配置される。LCD の電圧を ON・OFF することで光を透過・遮断するシャッターの役割を果たしており、これを様々な組み合わせることで画面表示を行っている¹⁾。

さらに、ディスプレイとして表示品位を向上させるため

佐竹 正之

略歴: 1991年 大阪市立大学工学部
応用化学科 修士課程終了。
同年 日東電工株式会社入社。
専門: ラジカル重合による高分子合
成。粘着剤設計。
趣味: 読書 (ミステリー), 映画の
パンフレット収集

* 日東電工 (株) オプティカル事業本部 技術開発部門 第 1 開発部
広島県尾道市美ノ郷町本郷 455-6 〒722-0212
NITTO DENKO CORPORATION
DEVELOPMENT DEPT.1 DEVELOPMENT SECTOR
OPTICAL BUSINESS HEADQUARTERS
455-6, Hongo, Minogo, Onomichi, Hiroshima, 722-0212,
Japan
(平成 20 年度日本接着学会技術賞受賞)

に種々の光学フィルムを組み合わせる用いることが一般的である。液晶の光学補償を行うことで表示の色や視野角をコントロールするフィルムとしては、位相差板^{2~4)}や視野角拡大フィルム⁵⁾、画面を明るくするために輝度を向上させるための輝度向上フィルム⁶⁾、外光の移り込みや画面の白ボケを抑制するために、ディスプレイ表面の状態をコントロールする AR や AG (アンチグレア) フィルム^{7,8)}、などである。

これらのフィルムは偏光板に積層されて用いられるが、フィルム同士の貼り合せには粘着剤が使用されている。さらに、積層された光学フィルムを LCD セルのガラス基板に固定するためにも粘着剤が用いられる。これらの貼り合せに粘着剤を使用する理由として、作業の利便性、生産効率性、信頼性を確保するなど様々な事柄が挙げられるが、光学的にも大きなメリットがある。

図1には粘着剤が存在する場合と存在しない場合に、バックライトからの透過光がどのような挙動を示すかを模式的に示した。粘着剤が存在する場合には、各フィルムや液晶での吸収を除く光の大部分が透過するのに対して、粘着剤が存在しない場合は、各フィルム界面で界面反射が起こり、その分だけ透過光が減少する。減少の度合いは一般的なプラスチック材料の界面反射(4%程度)を基準に見積もることができるが、図1の様に界面が8層存在する様な場合には、透過率は72%にまで減少することになる。このように、粘着剤を介して光学フィルムを貼り合わせることで、透過光のロスを大幅に低減できる⁹⁾。

日東電工では、当初、偏光板用の粘着剤を設計、量産する形で液晶市場に参入し、現在では、偏光板を始めとする様々な光学フィルム自体を設計、量産することで、LCD 用粘着光学フィルムの世界市場の約50% (2006年度日東

電工調べ)のシェアを得るに至った¹⁰⁾。これらの新しいLCD, 新しい光学フィルムに対して必要な粘着剤特性も刻々と変化してきており、その要望に答えるため、新規の粘着剤開発を進めてきている。

本報告においては、偏光板用粘着剤を中心に LCD 光学フィルムに用いられる粘着剤の要求特性とその開発動向について報告する。

2. LCD 光学フィルム用粘着剤への要求特性

LCD 光学フィルム用粘着剤には、まず、以下のようなディスプレイ用途として欠かすことのできない基本特性が要求される¹¹⁾。

- ・透明性に優れ、ヘイズが低い
- ・光学的に等方性である
- ・経時や環境変化により着色、変色しない
- ・表示に影響するような異物、欠点がない

偏光板の偏光特性や、光学フィルムの光学補償特性に影響を与えないために、透明性に優れ、ヘイズが低く、光学的に等方性であることは必須の内容であると言える。また、長期間の使用中に着色や変色しないことも必要条件である。これらの要求特性については、粘着剤として使用される材料自体に左右される場合が多く、使用する材料の純度や不純物にも影響される。このため、現在、量産されている光学用粘着剤のほとんどはアクリル系ポリマーを主体として設計されている。また、異物や欠点については材料からの混入とともに、粘着剤製造工程におけるコンタミも課題となってくる。製造工程のクリーン化は必須であるが、特に粘着剤を塗布するコーター周辺部ではクラス100程度のクリーン度が要求されてくる。

次に、各 LCD の用途ごとに要求されている特性を図2

図2 LCDの市場展開と粘着剤への要求特性

にまとめた¹²⁾。前述のように、TVを中心としてLCDの用途が広がる中で様々な特性が要求されてきている。従来から要求されてきた特性であるがより高いレベルを要求されてきたものや、新たな特性として要求され始めたものがあるが、各用途によって要求特性が様々であることがわかる。各種要求特性に応じて様々な粘着剤設計が必要であり、また、実際に開発を進めてきている。本報ではこれらの要求特性の詳細ならびに要求特性満たす粘着剤設計に関して報告する。

3. 耐久性

室内環境で使用されることを前提としたモニター・TVなどの汎用用途に比べて、屋外での使用を想定したカーナビゲーションや携帯電話などの高耐久用途ではより高い接着信頼性が要求される¹³⁾。LCD光学フィルムに用いられる粘着剤の接着不良の多くは、LCDパネルとの貼り合せ界面で発生する。フィルム同士を貼り合わせる粘着剤でも不具合が発生することはあるが、LCDパネルと粘着剤界面での不具合が大半を占める。LCDパネルは一部のプラスチックを除き、ほとんど全てがガラスである。LCDに使用されるガラスは、一般に無アルカリガラスと呼ばれ、液晶の劣化を防ぐためにアルカリ分が除去されたものが用いられる。この無アルカリガラスと粘着剤界面での接着信頼性がポイントとなる。

接着不良としては、大きく2つの不良モードが存在する。一つは発泡と呼ばれるモードであり、もう一つは剥れと呼ばれる現象である。

高温耐久性試験で発生する特徴的な不具合として、発泡と呼ばれるモードがある(写真1)。発泡が発生すると、その部分は表示欠陥として認識され、ディスプレイとしては不良品となる。

発泡を観察すると、その形状は一律ではなく様々な形をしていることがわかってきた。真円に近い球状のものもあれば、細長い米粒状のものも存在する。また、その形状は

一見ランダムに存在しているようであるが、光学フィルム面内のどの部分に発生しているかでおおよそ分類できることがわかってきた。例えば、光学フィルムの面内中心付近で発生した発泡は真円に近い形状をしている。一方で、面内端部付近では、米粒状の細長い形状になっている。さらに、米粒状の気泡は、フィルムの中心方向に引っ張られた形をとっていることが確認された。これら発泡の発生数や大きさは、試験温度が高く、また長時間になることで拡大する¹⁴⁾。一方で、同じ試験をオートクレーブなどの加圧条件下で行うと著しく発泡が抑制できることも実験的に明らかとなった¹⁵⁾。

これらの観察結果を基に発泡の発生メカニズムとしては、大きく2つの段階があると推測した。

① 粘着剤中の水分、残存溶剤、残存モノマー等が加熱により気化・膨張する段階

② 光学フィルムの収縮により拡大する段階

このメカニズムに基づいて発泡を抑制するための粘着剤設計を進めてきた。特に①の気化・膨張を抑えることがポイントとなる。即ち水分や残存溶剤、残存モノマー等の気化膨張する成分を低減し、気化膨張を抑え込むだけの凝集力を粘着剤に付与することが必要である。

粘着剤組成としては、官能基モノマー成分を低減し吸水性の低いポリマー設計にすることが有効である¹⁶⁾。すなわち、カルボキシル基、水酸基、アミノ基などの官能基成分を低減していくことが有効である。

また凝集力を付与するための手法としては、ポリマーの高分子量化や粘着剤の高弾性率化、架橋度アップなどが挙げられる。

粘着剤ポリマーの分子量を制御することは有効な手法のひとつであり、ポリマーをできるだけ高分子量化し、また、低分子量分を低減して分子量分布を小さくすることで、高凝集力粘着剤を得ることができる¹⁷⁾。

以上の改善内容を粘着剤設計に盛り込むことで、汎用用途では100インチを超える超大型サイズに対応できる粘着

写真1 発泡の形状

剤を、また、高耐久用途では 105°Cx1000H の試験にも耐えうる粘着剤を開発するに至った。

次に、剥れについて説明する。剥れは、主に加湿試験時に発生する不具合モードである。高温高湿雰囲気下では、ガラスと貼り合せた粘着剤界面に水が浸入し、薄い水の膜を形成する。このため、ガラスに対する粘着力は一時的に低下する。同時に光学フィルムの変形が起きると粘着剤とガラスの界面に応力が集中し、接着力が低下しているために応力に耐えられなくなった粘着剤層が剥離することがある。これが、加湿雰囲気下で発生する剥れと呼ばれる不具合である。

剥れを抑制するためには、水が浸入しても粘着力が低下しないようにする必要がある。粘着剤中にシランカップリング剤を添加する手法もその一つである。アルコキシシル基を有するシランカップリング剤は容易にガラス表面と反応するため、粘着剤とガラスとの接着性を高めることができ、剥れを抑制できる¹⁸⁾。

4. 表示均一性

LCD の大型化に伴い重要視されてきた品質課題の一つに、表示均一性が挙げられる。面内のどの部分を見ても均一な表示品位が保たれることが、重要な課題となっている。代表的な不具合モードとして周辺ムラと呼ばれる現象がある。LCD を黒表示にした際に画面周辺部で白く光が漏れてくる現象（写真 2：従来粘着剤）であり、高温・高湿度下で一定時間経過した後に発生する。周辺ムラは試験温度が高く、試験サイズが大きいほど顕著に発生する傾向がある。

周辺ムラの発生メカニズムを解明するために、次のような実験が行われている。パターン 1 では、偏光板だけを一定時間加熱した後に、ガラスに貼り合せてムラの発生状態を確認した。一方、パターン 2 では、偏光板をガラスに貼り合せた後に一定時間加熱し、その後周辺ムラを観察した。パターン 1 ではムラは全く確認されないのに対して、パター

ン 2 ではムラの発生が確認された。さらに、この周辺ムラの発生したサンプルを室温で長時間放置しておくと、ムラは徐々に薄れていき最終的にはほぼ完全にもとの状態に戻ることが確認された。これらの実験から、周辺ムラは加熱による偏光板の劣化で生じているのではなく、ガラスに貼り合せた状態で加熱されることで生じる現象であり、また、可逆的なものであることが確認された¹⁹⁾。

光学フィルムは偏光板に代表とされるように、種々の高分子フィルムを延伸して光学機能を発現させている。このため、熱や湿度雰囲気下では元の状態に戻ろうと収縮したり、材料本来の線膨張によって膨張したり、寸法変化を起こす。特に偏光板はポリビニルアルコール（PVA）を 5 倍以上に延伸し偏光特性を発現させているため、戻ろうとする力も大きくなる。実際には、偏光板構成では PVA は両側を保護フィルムで挟まれた構成をしており、さらに下側の保護フィルムは粘着剤で液晶パネルに接着されて動きが拘束されている。このため、PVA の収縮応力が下側の保護フィルムに集中し位相差が発生する。パネル上下の偏光子により偏光状態が形成され黒表示となっている状態で、偏光子の間に新たな位相差が発現することで偏光状態が解消され、光が漏れてくる。これが周辺ムラ発生メカニズムと考えられる²⁰⁾。

この時、発生する位相差と応力に関しては次のような関係が成り立つと考えられる²¹⁾。

$$R = E \times F \times d \quad (1)$$

R：発生する位相差

E：保護フィルムの弾性係数

F：保護フィルムにかかる応力

d：保護フィルムの厚さ

式 (1) より、フィルムにかかる応力 F を低減することで、発生する位相差を小さくすることができる。

応力 F は、さらに、

$$F = \delta \times (\text{偏光板の収縮量} - \text{粘着剤の伸び量}) \quad (2)$$

δ ：保護フィルムの弾性率

写真 2 周辺ムラの発生状況

$$F = \sigma \times (\text{偏光板の収縮量} - \text{粘着剤の伸び})$$

図3 粘着剤の伸び

図4 粘着剤の伸び量とムラの関係

と表される。偏光板の収縮量は、所定温度条件下での偏光板単体での収縮量を表す。粘着剤の伸びは、図3に示すように、偏光板を粘着剤で液晶パネルに貼り合せた後、所定温度条件下に放置した際の粘着剤の変形量を表す。

式(2)から、偏光板の収縮に対して十分に追従するような伸びの大きな粘着剤を用い、偏光板をできるだけ拘束しなければ、応力 F の発生を抑えることができると考えられる。実際に、種々の粘着剤の伸び量と周辺ムラの関係を図4に示す。図4より、粘着剤の伸び量の増加とともに、周辺ムラが低減されることが確認できた²²⁾。また、TNモード液晶ディスプレイの表示ムラに対する粘着剤物性の関係も明確になってきている^{23,24)}。ここでは、粘着剤の物性によってムラの形状や光が抜ける強さが変化する傾向が掴めてきている。

応力を低減するために必要な粘着剤物性をFEM(有限要素法)によってシミュレートする試みも行っている。計算には、種々の粘着剤物性、偏光板物性、偏光板の収縮挙動を定量化しパラメータとして用いた。また、計算により得られた結果と実際の周辺ムラの結果を付き合わせていくことで、シミュレーションの精度を上げ、応力緩和性を付与した粘着剤設計に反映させていった¹⁹⁾。

これらの検討内容に基づき、写真2に示すように周辺ムラを抑え、表示均一性を改善した応力緩和型粘着剤を設計することが可能となった²⁵⁾。

5. 再剥離性（リワーク性）

携帯電話やノートパソコンなどでは、薄型軽量化が重要

な要求特性となっており、液晶セルのガラス厚みも0.4mm以下になるなど薄型化が進んでいる。一方、TV用途では40インチを超える大型化進んでおり、LCDパネルの薄型・大型化は必須の流れとなっている。

この動きの中で、光学フィルム粘着剤にも新たな特性が要求されてきている。再剥離性（リワーク性）である。一般にリワーク性という表現は剥がした粘着テープ・フィルムを再利用する意図で使われることが多いが、光学フィルム用途では、フィルムを再利用するケースは少ない。多くの場合、被着体であるLCDパネルを再利用するためにリワークという言葉を使用している。

光学フィルムが貼合されたLCDパネルはその後の工程、検査を経て出荷されるが、検査の際に、フィルム自体に欠陥があったりフィルムと液晶セルの間に異物を噛み込んだ場合には、高価な液晶セルを再使用するために光学フィルムを剥がす（リワークする）こととなる。リワークの際に粘着剤の粘着力が高いと、液晶部分のセルギャップが変わったり、ガラスが破損して液晶セルが再使用できなくなるといった不具合が発生する。前述の様に、LCDパネルが薄く大きくなるとこの不具合はますます顕著になる。

このため、光学フィルム用粘着剤としては、粘着力自体は低く、経時での上昇性が無く、剥がす際に糊残りが発生しないことが要求されてきている。

粘着剤の設計としては、必要以上の接着要素を設計から外し、液晶セルへの接着力を低くしてリワーク性を向上させることが必要となる²⁶⁾。アクリル系の粘着剤設計において、接着性を付与したり、架橋反応点として作用するための共重合モノマーとしてアクリル酸や2ヒドロキシエチルアクリレートなどが一般的に用いられる。これらのモノマーに対して5ペンチルカルボキシアクリレートや6ヒドロキシヘキシルアクリレートなどの比較的長いエステル鎖の先端にカルボキシル基やヒドロキシル基などの極性基を持つアクリレートモノマーを使用すると、架橋効率が高くなることで架橋に寄与しない余分な極性官能基を低減することができる²⁷⁾。

リワーク性を向上するためのポイントとしては、やはり耐久性との両立をいかに実現するかが課題となる。単純に接着性を低下させると、先に挙げたような耐久性での不具合（発泡、剥がれ）が発生することになる。このトレードオフの関係を解消するためには、発泡、剥がれのドライビングフォースとなる光学フィルムの変形による応力をガラスとの接着界面に集中させないようにする必要がある。これを実現するためには、表示均一性を向上させるために粘着剤に応力緩和性を付与したのと同様の設計が効果的であり、ポリマーの低 T_g 化、低分子量化、低分子量成分の付与や、架橋剤の最適化による架橋密度の低下などが具体的な設計手法として挙げられる。

弊社では、これらの設計要素を盛り込み、従来の粘着剤に比べて接着力を約 1/2 に低減した軽剥離粘着剤を開発するに至っている²⁸⁾。

LCD パネルに対する接着性を低減した粘着剤設計を行うことは、同時に光学フィルム自体への接着性（投錨性）も低下してしまうことが懸念される。投錨性の低下は、リワークの際に LCD パネル表面に粘着剤が残ってしまう、あるいは、工程でのハンドリングにおいて粘着剤の一部が脱落するなどの不具合が生じる原因となる。さらに、光学フィルムに使用される材料も、トリアセチルセルロースやポリカーボネートからシクロオレフィン系のポリマーなど多岐に渡ってきている。これらの素材の中には表面が非極性のために著しく接着し難く、投錨性の確保が困難となる場合がある。

このような場合、粘着剤の設計だけで全ての要求を満たすことは多くのトレードオフの課題を同時に解決する必要がある、非常にハードルの高い設計となる。したがって、フィルムの表面状態を変性することで粘着剤との接着性を増し投錨性を確保するなどの手法が取られることが多い。コロナ処理やプライマー処理はその一例と言える^{29,30)}。

6. 薄型化

携帯電話・ノート PC 分野では光学フィルムの薄型化の要求が強くなっている。特に携帯電話用途では、光学特性機能を高めるために、種々の位相差板・補償板を積層することが通例であり、薄型化を強く要望されている。フィルムの積層枚数は、多いものでは偏光板を含め 5 枚のフィルムを積層した光学フィルムがある。薄型化の中で光学フィルム自体の薄型化も進んでいるが、粘着剤についても同様に薄型化が要望されている。先の 5 枚のフィルムを使用した光学フィルムの場合、粘着剤層もフィルム層間用が 4 層、液晶セルとの貼り合せ用が 1 層、合わせて 5 層が必要となる。各粘着剤層の厚みは通常 25 μm であり、5 層合わせると粘着剤部分だけで 125 μm となる。

粘着剤層の厚みを低減する際に課題となってくるのは、前述した耐久性とのトレードオフの関係である。やはり、粘着剤厚みを低減するとそれだけ接着信頼性は低下することとなる。粘着剤の接着信頼性を向上するためには、粘着剤の組成を最適化することが最も有効である。粘着剤のフィルム層間の粘着剤に関しては現行の約半分の厚みである 12 μm のものが実績化されている。また、最近ではさらなる薄型化として 5 μm 厚の粘着剤も開発されてきている³¹⁾。

7. 結 言

LCD 光学フィルム用粘着剤について様々な要求特性、開発動向を述べてきた。光学フィルムの持っている機能をいかに維持し、LCD として優れた表示特性を発現するか

が最も重要なポイントとなっている。すなわち、粘着剤としてはその存在が意識されず表示画像として認識されないほど、優れた粘着剤であると言える。

今後も、さらに新製品を開発し、業界の発展に貢献できるよう努める所存である。

謝 辞

これまで開発を進めるにあたり、諸先輩方、同僚を始めとして、開発、資材、製造、生産技術、品質保証、物流、知財、営業に関わる多くの関係者の方々、また、製品を採用して頂くにあたりご評価頂きましたお客様より多くのご助言、ご協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

引 用 文 献

- 1) 宮武稔, 月刊ディスプレイ, 11(4), 45 (2005)
- 2) 吉見裕之, 日東電工技報, 41, 26 (2003)
- 3) K.Yoda, S.Yano, H.Yoshimi, T.Shouda, IDW05 Preprints, 1321 (2005)
- 4) 梅本清司, 月刊ディスプレイ別冊, 45 (2007)
- 5) 伊藤洋士, 御林慶司, 高分子, 53, 802 (2004)
- 6) 中島登志雄, 機能材料, 19(12), 47 (1999)
- 7) S.Kobayashi, H.Shibata, Y.Takahashi, T.Shouda: IDW99 Preprints, 391 (1999)
- 8) 濱本大介, 楠本誠一, 正田位守, 第 13 回ポリマー材料フォーラム予稿集, 40 (2004)
- 9) “粘着テープ物語 (現代編)”, 日東電工株式会社, 83 (2001)
- 10) 佐竹正之, 第 16 回ファインテックジャパン講演要旨集 (2006)
- 11) 佐竹正之, 小笠原晶子, 外山雄祐, 第 46 回日本接着学会年次大会予稿集, 183 (2008)
- 12) 佐竹正之, 日本接着学会粘着研究会 25 周年記念セミナー講演要旨集, 77 (2006)
- 13) 佐竹正之, “粘着技術の 3A”, リアライズ理工センター, 324 (2006)
- 14) 外山雄祐, 佐竹正之, 日本接着学会第 44 回年次大会講演要旨集, 63 (2006)
- 15) 山岡尚志, 大泉新一, 佐竹正之, 藤村保夫, 日東技法, 33, 41 (1995)
- 16) 特許 3783971 号
- 17) 佐竹正之, “接着とはく離のための高分子”, シーエムシー出版, 255 (2006)
- 18) 特許 2549388 号
- 19) M.Satake, T.Shouda, S.Ooizumi, K.Miyauchi, K.Kojima, IDW98 Preprints, 251 (1998)
- 20) 佐竹正之, 接着の技術, 25(1), 25 (2006)
- 21) 小笠原晶子, 佐竹正之, 外山雄祐, 高分子討論会予稿集, 54, 5440 (2005)
- 22) 佐竹正之, 接着, 50, 58 (2006)
- 23) K. Yano, A. Ogasawara, T. Chiba, N. Nitta, T. Shouda, IDW07 Preprints, 2061 (2007)
- 24) 矢野浩平, 千葉剛, 小笠原晶子, 佐竹正之, 映像情報メディア学会誌, 82, 1576 (2008)
- 25) 佐竹正之, 第 70 回ニューフロンティア材料部会講演資料, (2006)
- 26) 佐竹正之, 第 27 回粘着技術研究会講演要旨集, 35 (2006)
- 27) 特許 3281490 号
- 28) 佐竹正之, 高橋寧, 日東技報, 38, 52 (2000)
- 29) 特許 4007920 号
- 30) 特許 4020617 号
- 31) 特許 4140736 号