<研究論文>

(受理：平成 24 年 5 月 17 日)

粘着剤・剥離剤界面の剥離エネルギーとその影響

稲男 洋一*・佐伯 尚哉*・杉崎 俊夫*・
清水 雅司**・因幡 和晃**・岸本喜久雄**

要 旨

粘着剤を 2 種の剥離フィルムで挟まれた構造の基材レス粘着シートは、耐溶剤性、耐熱性に劣るフィルムに、粘着剤のみがシート化され貼り合わせることが出来るため、テレビや携帯電話に代表されるディスプレイを製造する際の偏光板等とガラスを積層するために使用されている。

粘着剤と剥離剤を剥離する剥離力は、粘着剤種により変動するため、弾性率を変化させた粘着剤を用いた基材レス粘着シートにおいて、剥離角度や剥離速度の条件を変動させ剥離力を測定した。その結果より、粘着剤と剥離剤の界面の剥離エネルギーを解析した。また、剥離角度を変更した条件で剥離先端部の可視化を光学顕微鏡で行うことで、剥離時の粘着剤の変形を観察した。これらの結果を併せることで、粘着剤の弾性率の違いによる剥離のメカニズムを予測した。

1. 緒 言

粘着製品の構成には一層品 (Fig. 1 (a)) と二層品 (Fig. 1 (b)) があり、特殊なタイプとして基材レス (Fig. 1 (c)) がある。使用時には粘着剤面から剥離剤界面を剥離し、基材 (粘着剤含む) が被着体に貼付される。粘着剤と金属やガラス等の被着体との界面での粘着剤の剥離挙動は数多く研究されている^{1~28)}。一般的に剥離材を剥離する場合、粘着剤と剥離剤の界面間で容易に剥離することが望まれるが、その際の剥離エネルギーはラベリングマシンの装置を用いる場合に重要なファクターである。ここで述べる基材とは、ポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) を示し、剥離フィルムは PET にシリコンの剥離処方を施したフィルムを示す。

一方、テレビや携帯電話に代表されるディスプレイは偏光板や位相差フィルム等の機能性フィルムが幾重にも積層された構造であり、その層間には様々な機能を有した粘着剤が使用されている^{29~31)}。そのような積層構造の中で、偏光板は耐溶剤性、耐熱性に劣るため、偏光板とガラスを貼合するために偏光板に粘着剤を直接塗布するのではなく、

基材レス粘着シート (Fig. 1 (c)) が使用される場合がある。

基材レス粘着シートは粘着剤が 2 種の剥離フィルムで挟まれた構造であり、それぞれの剥離フィルムには剥離力差が設けられている。剥離力値の低い剥離フィルム (軽面剥離フィルム) を剥離し、その面に偏光板等の光学用フィルムを貼合した後に、剥離力値の高い剥離フィルム (重面剥離フィルム) を剥離し、ガラスを貼合する (Fig. 2) ため、粘着剤と剥離剤間の界面エネルギーを制御することが非常に重要である。制御不備が生じると、転着等の剥離不良が生じる。転着とは軽面剥離フィルム剥離時に何かしらの要因で剥離異常が発生し、重面剥離フィルムに残るはずの粘着剤の一部、又は全てが軽面剥離フィルムに移る現象を指す。

非常に小さな力で進行する粘着剤と剥離剤の界面での剥離現象を制御するため、我々はこれまで多軸駆動形剥離試験法を提案し、2 軸駆動形剥離試験法により広範囲の剥離角度で剥離強度を測定し、3 軸駆動形 Y 字剥離試験により剥離異常の発生する条件及び剥離挙動の予測について報告した^{32,33)}。

本報では弾性率の異なる粘着剤が、剥離剤より剥離する際の剥離力と剥離速度、剥離角度と散逸エネルギーを求め、剥離時に粘着剤にかかる散逸エネルギーと界面の剥離エネルギーを解析した。さらに剥離フィルム剥離時の粘着剤界面と剥離剤界面の挙動を可視化することを試みた。

* リンテック (株)

埼玉県蕨市錦町 5-14-42 〒335-0005

** 東京工業大学

東京都目黒区大岡山 2-12-1 〒152-8550

(原稿受付日：平成 24 年 2 月 16 日)

Fig. 1 Compositions of PSA products

Fig. 2 Usage of carrier-less PSA sheet

2. 実験

2.1 基材レス粘着シートの作製

軽面剥離フィルムは、厚み $38\mu\text{m}$ の PET フィルム（三菱化学ポリエステル製 T100）に、シリコン系剥離剤をマイヤーバーで 100nm の厚みとなるよう塗布した、リンテック社製 SP-PET381031 を用いた。重面剥離フィルムは、シリコンレジンを添加した剥離剤を軽面剥離フィルムと同様に、厚み $38\mu\text{m}$ の PET フィルムにマイヤーバーで 100nm の厚みとなるよう塗布した、リンテック社製 SP-PET382150 を用いた。

アクリル系粘着剤は、貯蔵弾性率 G' (23°C) が $1.38\text{E}+06\text{ Pa}$ のサンプル「NC-H」, 貯蔵弾性率 G' (23°C) が $7.81\text{E}+04\text{ Pa}$ のサンプル「NC-L」とし、それぞれアプリケーターで $20\mu\text{m}$ の厚さとなるように重面剥離フィルム上に塗布し、乾燥後、軽面剥離フィルムと貼合し、基材レス粘着シートを得た。

2.2 多軸駆動形剥離試験法^{32,33)}

2 軸駆動形剥離試験 (Fig. 3) は、ロードセル（共和電業製 LTS-1KA）部と被着体部が、シャフトモータ（GMC ヒルストン製 S250T）と呼ばれる直線状に動くモータにより同期して動くよう設計した。この機構により、一定の剥離角度で剥離試験（シャフトモータでは速度領域 $1\sim 60\text{m/min}$, 最大推進力 240N ）を行うことができる。

2 軸駆動形剥離試験 (Fig. 3) ではシャフトモータとロードセルの組合せを 2 軸用い、その 2 軸の角度を設定し試験した。

2.3 剥離試験条件（2 軸駆動形剥離試験）

2.1 節で示した 2 種の基材レス粘着シートを用い、Fig. 4 に示す 2 種の剥離方法で試験した。軽面剥離フィルム側に角度 θ_1 にて剥離を行う試験を軽面曲げ剥離 (Fig. 4 (a)), 重面剥離フィルム側に角度 θ_2 にて剥離を行う試験を重面曲げ剥離 (Fig. 4 (b)) とし、剥離試験は、剥離速度を

Fig. 3 Two axes driven peel test

Fig. 4 Peel method

1m/min , 剥離角度を $30\sim 90$ 度 (15 度毎) とした。

2.4 剥離試験条件（Y 字剥離試験）

2.1 節で示した 2 種の基材レス粘着シートを用い、剥離速度と剥離角度を変更した Y 字剥離試験を行い、転着の剥離速度と剥離角度との相関を観察した。また、剥離試験は剥離速度を $25\sim 40\text{m/min}$, 剥離角度は重面剥離フィルム側に $90\sim 180$ 度 (30 度毎) として行い、転着発生の有無を確認した。

2.5 光学顕微鏡による剥離端部の観察

剥離方法で異なる剥離端部の粘着剤の変形を、光学顕微

Fig. 5 Observation of peeling-top

鏡（キーエンス社製 VH-Z450, 450 倍）を用いて観察した³²⁾。剥離端部の観察方法は、透明なアクリル板に測定サンプルを両面テープで固定し、一定の角度で剥離を行い、アクリル板越しに光学顕微鏡にて観察した（Fig. 5）。また、剥離条件は、剥離速度を 1m/min, 剥離角度を 30, 90, 180 度とした。

3. 結果と考察

3.1 剥離方法と剥離エネルギー（2 軸駆動形剥離試験）

NC-H, NC-L を用い、2 軸駆動形剥離試験法により剥離速度を 1m/min とし、剥離角度を 30~90 度まで変化させ、剥離方法として Fig. 4 に示す 2 種の剥離方法（軽面曲げ剥離、重面曲げ剥離）で剥離した時の剥離力を測定した（Fig. 6）。剥離力は両サンプル共に 30~90 度の剥離角度において、重面曲げ剥離の方が軽面曲げ剥離よりも値が大きく、剥離角度が大きくなるにつれて二次曲線的に減少した。NC-L は剥離角度 90 度で剥離力が 5N/m, 30 度で 20N/m 程度となる。一方、NC-H は 90 度で 8N/m, 30 度で 50N/m となり、その増減は粘着剤種により差異を確認した。

次に、軽面曲げ剥離と重面曲げ剥離力の試験結果より、剥離界面を剥離するのに必要なエネルギーである剥離エネルギーを求めた。軽面曲げ剥離、重面曲げ剥離の剥離力はそれぞれ下式のように剥離エネルギーと様々なひずみエネルギーの変化量の和で表すことができる^{32, 33)}。

軽面曲げ剥離：

$$F_a(1 - \cos \theta) = \Gamma(\theta) + \Delta W_e + \Delta W_p + W_{res} \quad (1)$$

重面曲げ剥離：

$$F_b(1 - \cos \theta) = \Gamma(\theta) + \Delta W_e' + \Delta W_p' + W_{res}' + W_d \quad (2)$$

ここで、 F は剥離力、 θ は剥離角度、 ΔW_e は剥離力 F によって粘着剤に発生する弾性ひずみエネルギーの変化量、 ΔW_p は塑性ひずみエネルギーの変化量、 W_{res} は残留応力による弾性ひずみエネルギー、 W_d は粘着剤部で発生する散逸エネルギーである。また、式 (2) 中の $\Delta W_e'$, $\Delta W_p'$, W_{res}' の「'」は重面曲げ剥離時のエネルギーまたはエネルギーの変化量であることを意味する。

同じサンプルにおいて、軽面曲げ剥離、重面曲げ剥離をした際に、それぞれの剥離力の差から粘着剤部で発生する

Fig. 6 Relation between release angle and release force (release speed = 1m/min)

○ : NC-L Lower release liner peel
● : NC-L Higher release liner peel
△ : NC-H Lower release liner peel
▲ : NC-H Higher release liner peel

Fig. 7 Relation between release angle and release energy

○ : NC-L Lower release liner peel
● : NC-L Higher release liner peel
△ : NC-H Lower release liner peel
▲ : NC-H Higher release liner peel

散逸エネルギーを求められる。散逸エネルギーの値は粘着剤に働く曲げ応力を表す上で有用である。

Fig. 6 の剥離力値を剥離エネルギーに換算した結果を Fig. 7 に示す。縦軸の値は、軽面曲げ剥離 (○, △) においては、剥離エネルギー $\Gamma(\theta)$ を示し、重面曲げ剥離 (●, ▲) においては、剥離エネルギー $\Gamma(\theta)$ と散逸エネルギー W_d の和を示しているため、同条件の測定値の 2 点間の差が散逸エネルギーとなる。

NC-L で剥離速度 1m/min での軽面曲げ剥離の剥離エネルギーが 6.5 J/m², 重面曲げ剥離での剥離エネルギーと散逸エネルギーの和が 7.5 J/m² であるので、2 つの値の差から散逸エネルギーはおおよそ 1 J/m² となる。

3.2 剥離速度、剥離角度と剥離状態（Y 字剥離試験）

NC-H に行った剥離速度、剥離角度と剥離状態の結果を Table 1 に示す。剥離速度を 40m/min とした時に剥離角度 θ_2 が 90 度の場合、剥離状態は定常剥離を示したが、 θ_2 が 120 度以上の場合に剥離異常の一つである転着が発生した。そこで、転着の発生した θ_2 が 120, 180 度それぞれ

Table 1 Release angle and speed condition for PSA transfer occurrence

Run	θ_2 deg	Peel speed m/min	PSA transfer
1	90	40	none
2	120	25	none
3	120	30	none
4	120	35	none
5	120	40	occurrence
6	180	20	none
7	180	25	occurrence
8	180	30	occurrence
9	180	35	occurrence
10	180	40	occurrence

Fig. 8 Relation between release speed and release energy (release angle=180 degree)

△ : NC-H Lower release liner peel
▲ : NC-H Higher release liner peel

れの条件において、剥離速度を5m/minずつ減速したところ、 θ_2 が120度の条件では剥離速度35m/minで定常剥離となり、 θ_2 が180度の条件では剥離速度20m/minで定常剥離を示した。これは、 θ_2 が大きくなるにつれて、転着の発生する速度が遅くなることを意味しており、転着の発生が剥離角度と剥離速度に依存し、粘着剤にかかる曲げ応力に大きな要因があると考えられる。

次に、剥離角度 θ_2 が180度の場合の剥離エネルギーとの関係をFig. 8に示す。剥離速度が1m/minでは、ほとんど軽面曲げ剥離の剥離エネルギーと重面曲げ剥離の剥離エネルギーの差(散逸エネルギーに相当)は確認できず、剥離速度の増速につれてエネルギー差は大きくなり、剥離速度が40m/minでは、粘着剤の散逸エネルギー W_d が8J/m²と大きくなることが観測された。つまり、剥離速度により粘着剤にかかる曲げ応力が変化すると考えられ、上記の結果と一致する。

また、Table 1で発生した転着の形状は軽面剥離フィルム側全体に粘着剤が残る面状転着を示した。これは、NC-Hに使用している粘着剤が高弾性率であるために発生し

Fig. 9 Classification of PSA transfer

たと推測する。転着の発生は、高角度の領域で発生しているため、粘着剤により大きな曲げ応力がかかることで面状転着が発生したと考えられる (Fig. 9 (A))。

一方、低弾性率の粘着剤を使用したNC-Lにおいては、低角度の軽面曲げ剥離の条件時に、糸曳きが起因となる点状転着の発生 (Fig. 9 (B)) を予測していたが、転着は確認できていない。

3.3 剥離端部の観察

NC-H, NC-Lそれぞれの剥離角度を変更した時の剥離先端部の光学顕微鏡観察結果をFig. 10に示す。

低弾性率の粘着剤を使用したNC-Lにおいて、剥離先端部に波状の変形が観察された。これは、剥離剤の糸曳きを示しており、観察時の剥離角度により、その変形量が異なることが観察された。剥離角度が30度から180度と大きくなるにつれて、波型の長さは170μmから120μmと小さくなる。

一方、高弾性率の粘着剤を使用したNC-Hにおいては、30度から180度の剥離角度においても波状の変形は観測されていない。これは、糸曳きが無いまたは糸曳きがミクロン単位以下で剥離が進行していることを示している。

従来、被着体に貼付した粘着剤の剥離挙動の研究は数多く報告されているが、粘着剤と剥離剤界面での剥離剤の糸曳きの報告例はなく、このような観察を行うことで、様々な試料における剥離の進行状態を理解できると共に、剥離角度を変更した剥離力測定と組み合わせることで、基材レス粘着シート構成での転着発生条件も予測できると考えられる。

4. 結 言

剥離力より求めた剥離エネルギーの値から、剥離速度が高速になると、粘着剤の散逸エネルギーが大きくなることを確認した。

高弾性率 ($G'=1.38E+06$ Pa) の粘着剤を使用した基材レス粘着シート (NC-H) を用いた試験において、剥離方法が重面曲げ剥離で高角度 (120度以上) の時に剥離不良 (転着) が発生した。

Fig. 10 Images of peeling-top observation

転着の発生は、剥離速度と剥離角度に依存し、粘着剤への曲げ応力が大きくなる高角度になるにつれて、低速領域においても転着が発生した。また、転着状態が軽面剥離フィルム面に面状で転着が発生したことから、NC-Hでの転着は粘着剤にかかる曲げ応力によるものと推測した。

一方、低弾性率 ($G' = 7.81 \times 10^4$ Pa) の粘着剤を使用した基材レス粘着シート (NC-L) においては、転着の発生は認められず、剥離先端部の観察から剥離角度をより低角度とすることで、剥離時の剥離剤の糸曳き量に相当する波型の変形量が増加しており (Fig. 10 参照)、軽面剥離フィルムに点状に転着 (糸曳きが起因であると推察される) が発生する可能性が示唆された。

剥離条件 (速度・角度・方法) の領域を把握することにより、基材レス粘着シートに使用する粘着剤の弾性率により、剥離不良 (転着) の発生する可能性が高いことが確認され、粘着剤の弾性率に合わせた剥離条件を設定することで、良好な剥離工程が実施できると考えられるが、さらに剥離剤の種類や弾性率にも詳細な解析が必要であり、今後より精密な工程に対応出来ることが望まれる。

参 考 文 献

- 1) 福沢敬司, 小阪忠, 松川晴幸, 日本接着協会誌, 2, 160 (1966).
- 2) 宮城善一, 日本接着協会誌, 20, 288 (1984).
- 3) 漆崎文男, 山口洋, 水町浩, 日本接着協会誌, 20, 295 (1984).
- 4) 水町浩, 日本接着協会誌, 20, 522 (1984).
- 5) K. Hino and H. Hashimoto, *J. Appl. Sci.*, 30, 3369 (1985).
- 6) 浦濱圭彬, 日本接着協会誌, 23, 171 (1987).
- 7) 浦濱圭彬, 日本接着協会誌, 24, 44 (1988).
- 8) 浦濱圭彬, 徳永泰之, 鈴木郁男, 宮城善一, 山本健太郎, 日本接着協会誌, 24, 387 (1988).
- 9) Y. Urahama, *J. Adhes.*, 1989, 31, 47 (1989).
- 10) 浦濱圭彬, 徳永泰之, 田中良和, 日本接着学会誌, 26, 333 (1990).
- 11) Z. Miyagi, M. Koike, Y. Urahama and K. Yamamoto, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 14, 39 (1994).
- 12) M. Kawaguchi, K. Makino and T. Kato, *Physica D*, 109, 325 (1997).
- 13) Z. Miyagi, N. Yamada, Y. Urahama and K. Yamamoto, *J. Testing and Evaluation*, 25, 23 (1997).
- 14) C. Gay and L. Leibler, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 936 (1999).
- 15) A. J. Crosby and K. R. Shull, *J. Polym. Sci.*, B 37, 3455 (1999).
- 16) H. Lakrout, P. Sergot and C. Creton, *J. Adhes.*, 69, 307 (1999).
- 17) K. R. Shull, C. M. Flanagan and A. J. Crosby, *Phys. Rev. Lett.*, 84, 3057 (2000).
- 18) A. Ghatak, M. K. Chaudhury, V. Shenoy and A. Sharma, *Phys. Rev. Lett.*, 85, 4329 (2000).
- 19) K. R. Brown and C. Creton, *Eur. Phys. J. E*, 9, 35 (2002).
- 20) D. Derks, A. Lindner, C. Creton and D. Bonn, *J. Appl. Phys.*, 93, 1557 (2003).
- 21) C. Y. Hui, A. Jagota, S. J. Bennison and J. D. Londono, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 459, 1489 (2003).
- 22) K. R. Shull and C. Creton, *J. Polym. Sci.*, B 42, 4023 (2004).
- 23) T. Yamaguchi, H. Morita and M. Doi, *Eur. Phys. J. E* 20, 7 (2006).
- 24) A. Lindner, B. Lestriez, S. Mariot, C. Creton, T. Maevs, B. Luhmann and R. Brummer, *J. Adhes.*, 82, 267 (2006).
- 25) T. Yamaguchi, K. Koike and M. Doi, *Europhys. Lett.*, 77, 64002 (2007).
- 26) 朱峰承興, 日本接着学会誌, 43, 481 (2007).
- 27) 山崎義弘, 高分子, 59, 905 (2010).
- 28) 伊東慶子, 浦濱圭彬, 中村吉伸, 日本接着学会誌, 47, 294 (2011).
- 29) 杉崎俊夫, 宮田壮, 日本接着学会誌, 40, 608 (2004).
- 30) 永元公市, 今和弘, 「エレクトロニクス用粘着剤・テープの機能性向上と不良・トラブル対策」, 技術情報協会, 275 (2006).
- 31) 佐竹正之, 日本接着学会誌, 44, 479 (2008).
- 32) 増田良太, 井上裕嗣, 早川基行, 稲男洋一, 岸本喜久雄, 日本機械学会論文集, 75, 507 (2009).
- 33) 増田良太, 井上裕嗣, 早川基行, 稲男洋一, 岸本喜久雄, 日本機械学会論文集, 76, 325 (2010).

<Original Paper>

Release Energy and Effect at the Interface of PSA and Release Coat

Youichi INAO*, Naoya SAIKI*, Toshio SUGIZAKI*,
Masashi SHIMIZU**, Kazuaki INABA** and Kikuo KISHIMOTO**

*LINTEC Co.

5-14-42 Nishiki-cho, Warabi-shi, Saitama 335-0005, Japan

**Tokyo Institute of Technology

2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan

(Accepted for publication : May 17, 2012)

Abstract

The carrier-less pressure sensitive adhesive (PSA) sheets sandwiched between two release films are used for laminating process of polarizing plates and glasses of displays.

In this paper, the effect of Young's modulus of PSAs on peeling behavior were investigated by peeling test. Release force between the release film and the PSAs were measured under the conditions of various release angles and release speeds.

Deformation behavior at peeling front of various peeling angles were observed by a digital microscope. As the results, the mechanism of release is predicted.

Key words : carrier-less PSA sheet, release force, release angle, release speed, deformation behavior

(Received : February 16, 2012)