

# 基材とUV硬化樹脂との密着性に影響する 樹脂物性の調査

Investigation of Resin Physical Properties that Affect the Adhesion between the Base Material  
and UV Curable Resin

令和6年6月

東洋鋼板株式会社

# 基材とUV硬化樹脂との密着性に影響する 樹脂物性の調査

平郡 かおり\*<sup>1</sup>・市原 輝久\*<sup>2</sup>

Investigation of Resin Physical Properties that Affect the Adhesion between the Base Material and UV Curable Resin

Kaori HIRAGOORI, Teruhisa ICHIHARA

**Synopsis** : When a processed optical film used for an indicator and an illumination produces the shape of the surface, we often apply a silicon compound and the fluorine based resin, because release characteristics with a film-mold will be often a problem. However, when these resins are used, the problem is that the transfer becomes insufficient because the film-mold repels the material that becomes the optical functional layer. We had to evaluate various kinds of resins to solve this problem, which requires high cost and long development time.

Therefore, we examined a simpler method to select a resin suitable for film molding. As a result, it was confirmed that the resin can be predicted whether it is applicable to the film mold by evaluating the characteristics of the film surface, especially the surface free energy and the free volume of the film surface in advance.

**Key Words** : optical film ; transfer ; surface free energy ; free volume

## 1. 緒言

表示デバイスの光学部材として表面形状による光の屈折、反射を利用した光機能シートが適用されている。このような光機能シートは、従来、所望の凹凸形状を施した金型（モールド）をプレス成型もしくは射出成型されるのが主流であったが、近年では表示デバイスの薄型化、軽量化、大面積化等が求められており、フィルム表面に凹凸形状を施したフィルムモールドを用いた長尺巻の光機能フィルムの開発も行われている。フィルムモールドの凹凸形状を最終製品へ加工する方法として、熱可塑性樹脂を用いた熱転写や光硬化性樹脂への転写などがあるが、離型性の観点からシリコン化合物やフッ素化合物などの離型性化合物をフィルムモールドとして適用することが多い。しかしながら、これらを用いたフィルムモールドでは最終製品となる樹脂の濡れ性が十分でなく、凹凸形状の転写が十分になされない場合があり、特に光硬化性樹脂材料を用いた場合にこのような問題が顕著であった。

そこで我々は、光硬化樹脂材料に対し良好な濡れ性お

よび離型性を示し、光硬化性樹脂材料の表面に凹凸形状を良好に形成可能なフィルムモールド用素材を容易に選定する方法を確立することを目的として調査を行った。

## 2. 実験

### 2.1 フィルムモールド用樹脂

フィルムモールドとして検討に用いた樹脂およびフィルムをTable 1に示す。樹脂として入手したものは当

Table 1 List of test films.

Film		Tg
Polypropylene	PP	0°C
Low density polyethylene	LDPE	-125°C
Polyethylene terephthalate	PET	69°C
Polybutylene terephthalate	PBT	50°C
Polyamide 6	PA6	50°C
Polytetrafluoroethylene	PTFE	126°C
Poly methyl methacrylate	PMMA	90°C
Polycarbonate	PC	150°C
Cyclo olefin polymer	COP	140°C
Polymethylpentene	PMP	160°C
Ethylene-vinylalcohol copolymer	EVOH	15°C

\* 1 技術研究所 機能化技術研究部 樹脂材料グループ

\* 2 技術研究所 機能化技術研究部 樹脂材料グループリーダー

社の小型二軸押出機で製膜し、その他の樹脂は樹脂メーカーや製膜メーカーにて製膜されたフィルムサンプルを使用した。フィルム表面には凹凸加工は施さず、表面が平滑なフィルムを使用した。

## 2.2 表面自由エネルギー評価

全自動接触角計 (DM-701, 協和界面科学株式会社製) にて以下の条件でフィルム表面の水, ジョードメタン, エチレングリコールの接触角を測定し、北崎・畑の方法で表面自由エネルギーSE (単位: mN/m) を求めた。

測定温度: 25 ± 2°C

測定温度: 50 ± 10%RH

液滴量: 3 μL

着液後保持時間: 10sec

## 2.3 離型性評価

基材フィルム (コスモシャイン (両面易接着層付) A4300, 東洋紡株式会社製, 厚み38 μm) に光硬化樹脂 (PAK-02, 東洋合成工業株式会社製) をバーコーターで塗布した後、フィルムモールドに見立てた表面が平滑なフィルムと貼り合せ、UV 照射 (971mJ/cm<sup>2</sup>) して積層体を作製した。幅25mm × 長さ150mm にサンプルを作製し、引張試験機 (テンシロン万能材料試験機 RTC-1210A, ORIENTEC 社製) により、光硬化樹脂と、フィルムモールドに見立てたフィルムとの密着面について90°ピール試験を行い、ピール強度を測定した。

## 2.4 陽電子消滅法による自由体積測定<sup>1)~3)</sup>

陽電子消滅法は、対象材料に陽電子を打ち込んでから陽電子消滅が起こるまでの時間が、材料中の微細空隙の大きさと相関することを利用して、空隙サイズを評価する手法である。電子の反物質である陽電子は正の電荷を持ち、電子と出会うと質量に相当するエネルギーを持ったγ線 (消滅γ線) を放出して対消滅する。空隙など電子密度の低い場所に捕捉された陽電子が、材料の電子と衝突して消滅するまでの寿命は、材料バルクで消滅した陽電子の寿命に比べて長くなる。

測定はβ<sup>+</sup>壊変する放射性同位元素を用いて、材料中に陽電子を注入し、発生する消滅γ線をシンチレータと光電子増倍管の組み合わせにより検出する。<sup>22</sup>Na 線源を用いる場合は、β<sup>+</sup>壊変に伴って放出される1.27MeV のγ線が検出されたタイミングをスタート信号とし、511keV の消滅γ線を検出したタイミングをストップ信号として、陽電子の寿命を計測する。

測定はフィルムを15mm × 15mm のシリコンウェハに貼り付けて、25°Cで真空脱気した試料を用い、以下の条件により陽電子消滅寿命を評価した。

測定装置: フジ・インバック製小型陽電子消滅発生装置  
PALS-200A

陽電子線源: <sup>22</sup>Na ベースの陽電子消滅

γ線検出器: BaF<sub>2</sub> 製シンチレータと光電子増倍管

ビーム強度: 5keV

測定温度: 25°C

測定雰囲気: 真空

総カウント数: 約5,000,000 カウント

そして、得られた陽電子消滅寿命曲線に対して非線形最小二乗プログラムPOSITRONFIT で3成分解析を行い、消滅寿命の小さいものからτ<sub>1</sub>, τ<sub>2</sub>, τ<sub>3</sub>とした。最も長い平均消滅寿命τ<sub>3</sub>から下記式を用いて自由体積半径R<sub>3</sub>を算出し、求めた自由体積半径R<sub>3</sub>からフィルム表面の自由体積S<sub>v</sub> (単位: nm<sup>3</sup>) を算出した。

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{R_3}{R_3 + 0.166} + \frac{1}{2} \pi \sin\left(\frac{2\pi R_3}{R_3 + 0.166}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

$$S_v = \frac{4}{3} \pi (R_3)^3 \quad (2)$$

## 2.5 フィルムモールドと光硬化樹脂の濡れ性評価

硬化後の光硬化樹脂とフィルムの界面における気泡の有無を、光学顕微鏡で観察した。

## 2.6 光硬化樹脂の浸透深さ評価

基材と光硬化樹脂の密着性を評価する方法として、光硬化樹脂中に含まれる無機成分のスペクトルを測定し、基材に浸透した深さから密着性を評価する手法がある<sup>4)</sup>。本案件に用いる光硬化樹脂には無機成分が含まれないためラマン分光法にて光硬化樹脂とフィルム界面の断面のスペクトルを測定し (Fig.1), 各フィルムに特異的な構造のピークの強度比 (式 (3)) の減衰から光硬化樹脂の浸透深さを算出した。レーザー径が約2 μmのため、グラフから求めた浸透深さからレーザー径2 μmを引いた値を実際の浸透深さとした。以下に測定条件を示す。

測定装置: レーザーラマン分光光度計

日本分光製NRS-5500

レーザー波長: 532nm

測定範囲: 600 ~ 3500cm<sup>-1</sup>

グレーティング: L600/B500nm

対物レンズ: 100倍

アパーチャー: φ4000 μm

スリット: φ25 μm

$$I = I_a / I_{CH} \quad (3)$$

I<sub>a</sub>: 各樹脂の特徴的構造に由来するピーク強度

(配向状態に影響を受けにくい構造を選択)

I<sub>CH</sub>: 高分子に共通するC-H結合のピーク強度

### 3. 結果と考察

#### 3.1 離型性に対する表面自由エネルギーの影響

各フィルムの表面自由エネルギーと光硬化樹脂との離型性を評価した結果、表面自由エネルギーが40mN/mを超えると、表面自由エネルギーに応じて密着力が大きくなる傾向にあった (Fig.2)。表面自由エネルギーが低いと光硬化樹脂との濡れ性が悪く樹脂を弾くために密着が弱くなると考えられる。

実際、貼り合せた後に光硬化樹脂とフィルムの界面を目視で確認すると、表面自由エネルギーが低いほど気泡が多く発生した (Fig.3)。

また、ホットプレスで表面にプリズム形状を加工した

フィルムモールドに光硬化樹脂 (PAK-02)を塗布、硬化させた後にフィルムモールドを剥離した時の光硬化樹脂の表面状態を電子顕微鏡で観察した結果をFig.4に示す。

表面自由エネルギーが低い樹脂ほど離型性が良く凹凸形状の欠落がないのに対して、表面自由エネルギーが高い樹脂は光硬化樹脂との密着が強いためか凹凸形状の欠落が大きく離型が困難な傾向にあることが確認された。

#### 3.2 フィルム表面の自由体積評価

表面自由エネルギーと密着力に相関関係が成立すると述べたが、一部、表面自由エネルギーだけでは説明できないフィルムもある。特に非晶性樹脂であるアクリル (PMMA)やポリカーボネート (PC)と結晶性樹脂である

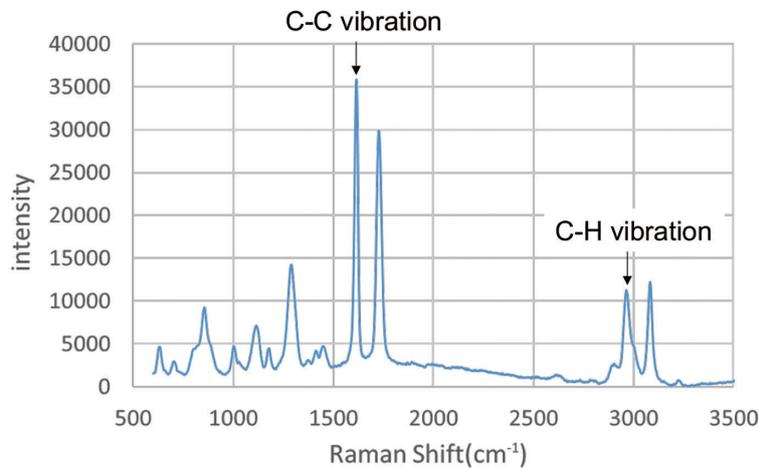


Fig.1 Raman spectrum of PET film, shown as an example.

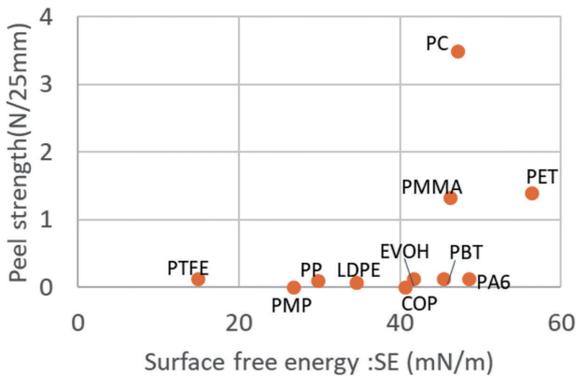


Fig.2 Relationship between surface free energy and peel strength.

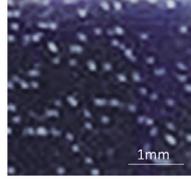
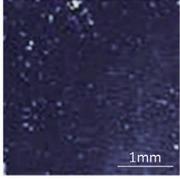
Sample name	Polypropylene (PP)	Polybutylene terephthalate (PBT)
		
SE(mN/m)	30	45

Fig.3 Comparison of the amount of bubbles generated in films with different surface free energies.

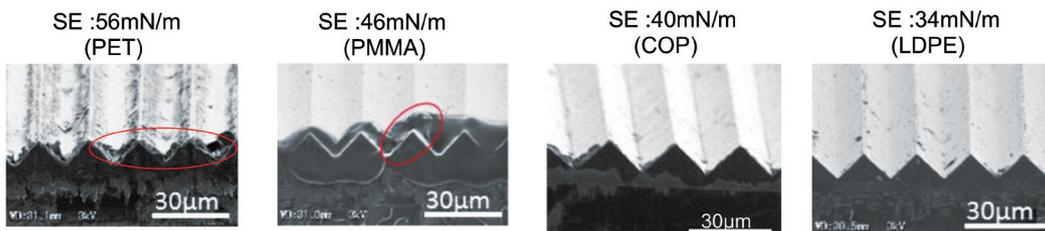


Fig.4 Surface condition of photo-curing resin after peeling of film mold.

ポリブチレンテレフタレート (PBT)では表面自由エネルギーが同等であるにもかかわらず離型性に大きな差が生じており、他の特性が影響していることが予想された。過去の研究論文より、接着性に関して、接着成分が基材に浸透することで密着力が向上することが明らかとなっている<sup>4)</sup>。非晶性樹脂と結晶性樹脂で考えられる違いとして、Fig.5のように非晶性樹脂は分子鎖がランダムに絡み合っているのに対し、結晶性樹脂は分子鎖が配列した状態にあると考えられ、これによって分子鎖間の空隙、いわゆる自由体積の大きさが異なるのではないかと考えた。そこで、各フィルムモールド表面の自由体積とピール強度を比較した結果、自由体積が大きくなるにつれて密着力が大きくなる傾向が確認された (Fig.6)。

さらに、相関が見られたフィルムの光硬化樹脂の浸透

深さをラマン分光法で評価した結果、Fig.7に示すように自由体積が大きい方が光硬化樹脂がより深く浸透していることが確認された。光硬化樹脂がよりフィルムの深部まで浸透しており、そのため密着力が向上したと考えられる。

自由体積が密着力に影響していることをより詳細に確認するため、同じ樹脂で自由体積のみ異なるフィルムを作製して自由体積と密着力を評価した。自由体積のみ異なるフィルムを作製するにあたって、ポリエチレンテレフタレートフィルム (PET)を延伸、もしくはヒートセットし、結晶化度が異なるフィルム、すなわち分子の配列が密な状態 (結晶化度大、分子配列が密 (Fig.5 (b)に類似))とランダムな状態 (結晶化度小、分子配列が疎 (Fig.5 (a)に類似))のフィルムを作製した。PETフィルムの結晶化

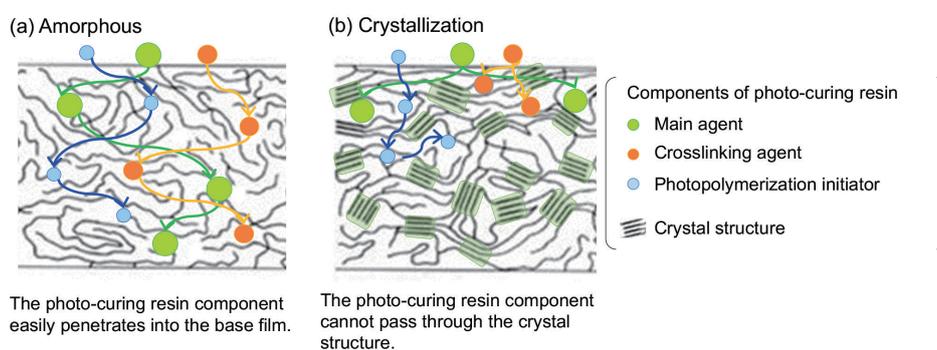


Fig.5 Image of diffusion inhibition of photo-curing resin component due to crystal structure.

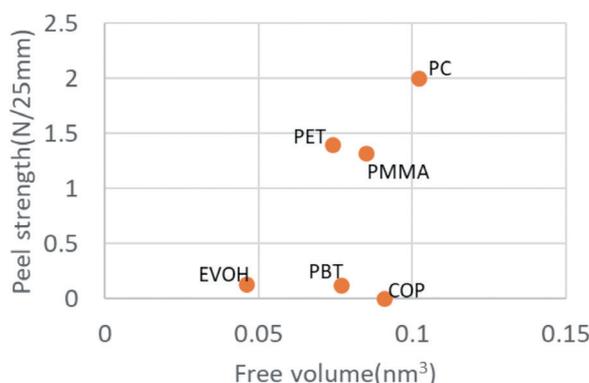


Fig.6 Relationship between free volume and peel strength.

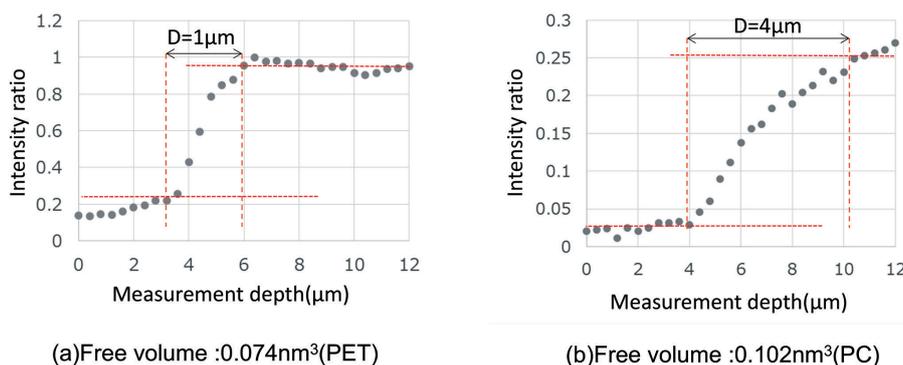


Fig.7 Relationship between free volume of film surface and penetration depth.

度は示差走査熱量計 (DSC8500, パーキンエルマー社製) による結晶融解ピークから求めた。

自由体積を測定した結果, 予想の通り結晶化度が高い方が自由体積は小さく, 結晶化度が低い方が自由体積は大きいことが確認された。また, これらのサンプルの密着力は自由体積と反比例する傾向にあった (Fig.8)。

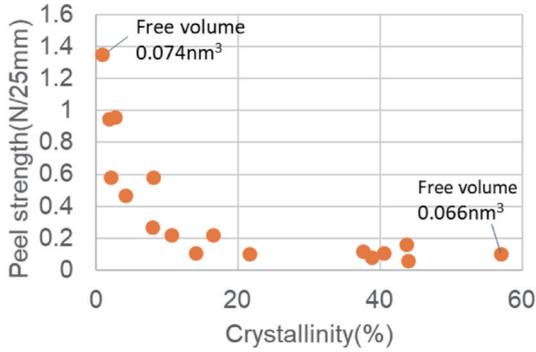


Fig.8 Relationship between crystallinity and peel strength.

以上の結果から, 表面自由エネルギーが同程度である場合, 自由体積が小さいフィルム, すなわち光硬化樹脂が浸透しにくいフィルムの方が, 光硬化樹脂との離型性が良くなることが確認された。

### 3.3 PBT フィルムモールドの実装評価

各フィルムの表面自由エネルギー (SE) とフィルム表面の自由体積 (SV) をプロットした図が Fig.9 である。ここに, 3.1 で述べた気泡欠点が発生しない表面自由エネルギーの範囲 (式 (4)) と, フィルムモールド剥離後に光硬化樹脂の形状の欠落が生じない剥離強度となる範囲 (式 (5)) および自由体積の最少範囲 (式 (6)) をグラフ中に挿入すると, 太枠の範囲に存在するフィルムが光硬化樹脂との離型性および転写性を両立可能な表面状態を持つフィルムとなる。

$$SE > 35.7 \quad (4)$$

$$SE < -296.77 \times SV + 77.37 \quad (5)$$

$$SV > 0 \quad (6)$$

Fig.9 の太枠中にあるフィルムから今回ポリブチレンテレフタレート (PBT, ジュラネックス700FP, 自社製膜

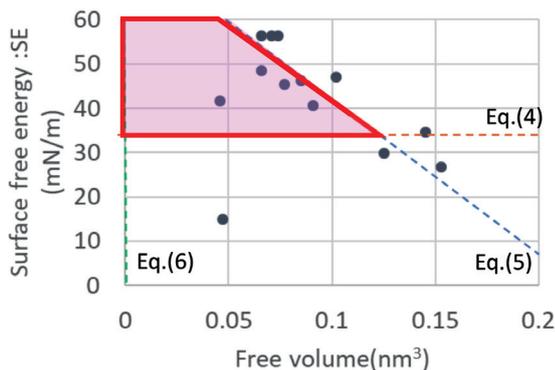


Fig.9 Range of surface properties suitable for film molds.

品) を選定し, 表面凹凸形状を転写してフィルムモールドを作製し, 光硬化樹脂 (PAK-02) の離型性, 剥離後の硬化樹脂表面の表面状態を評価した。

ピール試験の結果, PBT と PAK-02 界面の離型性は非常に良好であった (ピール強度: 約 0.2N/25mm)。この時の PBT への PAK-02 の浸透深さを評価した結果を Fig.10 に示す。PAK-02 が浸透している様子は確認されず, また PAK-02 表面の状態を観察した結果, 気泡や剥離時の欠落等なく, 良好な表面状態であった。

以上の結果から, PBT はフィルムモールドとして適用することが可能であり, Fig.9 からフィルムモールド用の樹脂を予測することが可能であることを示唆している。

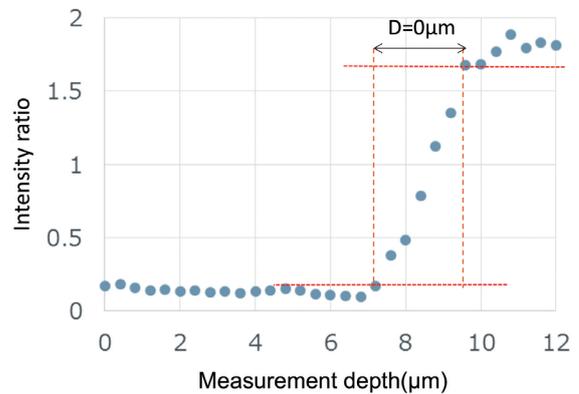


Fig.10 Depth of penetration of photo-curing resin into PBT.

## 4. 結 言

フィルムモールドを検討するにあたり, 従来凹凸形状を加工した後に, 実際に製品となる機能層と貼り合せて離型性等を評価する必要があり, 時間とコストがかかっていた。今回の検討結果から, 事前に表面が平滑なフィルム表面の特性, 特に表面自由エネルギーと自由体積を評価することで, ある程度フィルムモールドに適用可能か予測できることが確認できた。

今後, 機能層の加工条件等 (環境温度, 環境雰囲気, 成形速度等) の影響も踏まえて検討を進め, 様々な条件に対して対応可能で簡便な材料の選定方法を確立していく。

### 引用文献

- 1) 小林慶規, 島津彰: 陽電子科学, 1 (2013), 3-11.
- 2) 萩原英昭: ぶんせき, 3 (2021), 93-99.
- 3) 山脇正人: 産総研計量標準報告, 8 (2011), No.3, 367-381.
- 4) 稲田和正: 日本接着学会誌, 47 (2011), No.2, 60-66.

