

Award Lecture Article

Adhesion Modeling and its Application on Multi-Layered Coatings for Flexible Display

Takeaki TSUDA*, Michitaka SUTO, Haruna MIZUNO, and Maki ITOH

*Dow Toray Co., Ltd., 2-2, Chigusa-Kaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-0108, Japan

Original experimental and computational models for PSAs for flexible displays have been studied to clarify the property target for the PSA development. Possible defects in the devices, crack formation, delamination, and residual strain were addressed by a new theory, “Multiple-Neutral-Plane Phenomena”, with an originally developed software using Vector Finite Element Method. Peel adhesion values were found to be correlated with $\tan \delta$ from DMA multiplied by tensile modulus from stress-strain curves, which offered a prediction equation for peel strength. The study has enabled a PSA material producer to develop PSAs for the application.

Key Words: Flexible display / PSA / Finite element method / Neutral plane / Peel adhesion

フレキシブルディスプレイにおける積層体の粘着モデルの研究とその応用

津田 武明*, 須藤 通孝, 水野 春奈, 伊藤 真樹

(原稿受理: 2019年7月24日)

1. 緒言

近年、フレキシブルエレクトロニクス分野において、Fig. 1に示すようなプラスチックフィルム上に作製するフレキシブル有機ELディスプレイが脚光を浴び、実用化に向けた開発が活発に進んでいる。このフレキシブルタイプは曲面型 (Bendable) より開発が始まり、折り曲げ型 (Foldable) そして巻物型 (Roll-able) と進化している。

一般にフレキシブルディスプレイは、Fig. 2のように機能性基材を柔らかい粘着剤 (PSA) 等で積層化することで製造され、画質に加えて、柔軟性が重要となっている。

この柔軟性は幅広い温度領域において保証する必要がある。性能確認のためディスプレイ製造メーカーが独自の環境下で折り曲げ試験を行っている。折り曲げ試験の結果、Fig. 3に示すような、PSA層における膜厚の不均一化、PSAの剥離・破

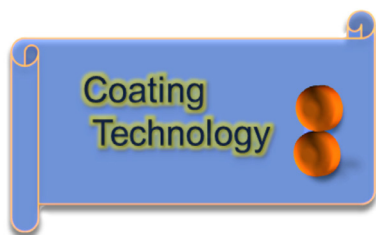


Fig. 1 Flexible Display (Roll-able).

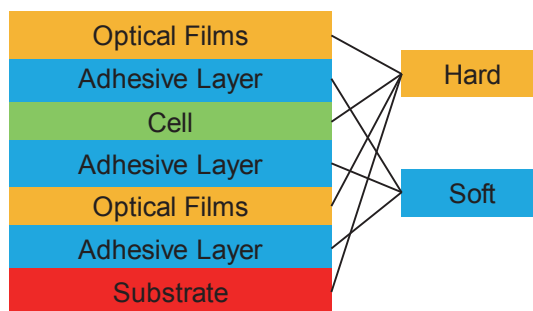


Fig. 2 Structure of Flexible Display.

壊、基材の割れ等のさまざまな不良現象が発生し、PSA材料メーカーはその課題に対応した製品を提供する必要がある。

PSA材料メーカーはディスプレイデバイスにおける性能を独自に検証することは不可能で、ディスプレイ製造メーカーから与えられた試験結果の良否を元に、数十種類の材料組成変更サンプルを準備し、再度評価を依頼することになる。しかし、多くの材料を評価してもらえないことは稀で、少数のよりよい材料のみを求められる。

確立された知見が多くある既存のPSA市場においては、このような実験的な手法は有効であるが、上記のような新規な分野ではディスプレイメーカー自身が理解していない不良現象も多くあり、それを同様の手法で解消するのはほぼ不可能であった。これらの点に鑑み、本技術開発 (研究) では、PSA材料メーカーではあるが、レオロジーによる理論的アプローチでデバイス内部の挙動とそれによる不良現象の解明を行い、これまでのアプローチとは異なる観点での予測式を提案し、不良が発生しない製品開発を進展させた。

* ダウ・東レ株式会社
〒299-0108 千葉県市原市千種海岸2-2
E-mail: takeaki.tsuda@dow.com, Tel: +81-436-21-4317

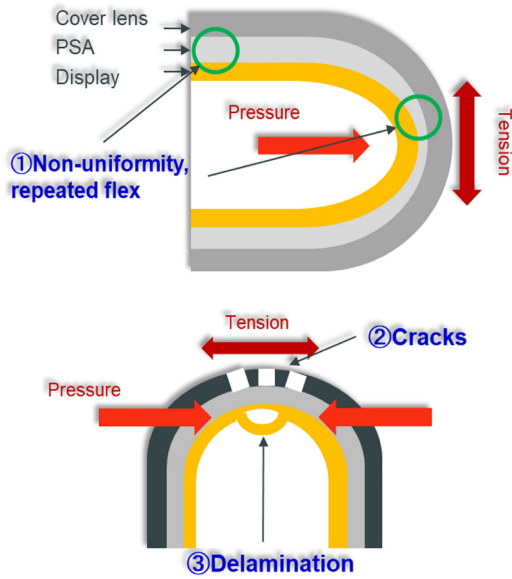


Fig. 3 Typical Defects.

2. 品質問題の解決方法

2.1 品質問題の定義

具体的には、まず下記3種類の主不良モードの現象に対して、次のような仮説を立て原因を検証した。

- ① 膜厚不均一モード（折り曲げ後に発生する膜厚の不均一性）
折り曲げ変形による挙動で生じた残留ひずみ
- ② PSAの剥離・破壊（折り曲げ時に発生する凝集・界面破壊）
界面での粘着力不足、材料の降伏値を超えた過大なせん断応力の生成
- ③ 基材の割れ（折り曲げ時に生じる基材の割れ）
デバイス全体の応力分布の偏りにより、特定の基材に応力集中が生じる

①については、DMA測定により得たデータを元に広範囲のマスターカーブ・シフトファクターを作成した。特に極低温領域は藤川ら¹⁾の手法のコンピュータ解析によりシフトファクターを計算し、Fig. 4のような手順で畳み込み積分による

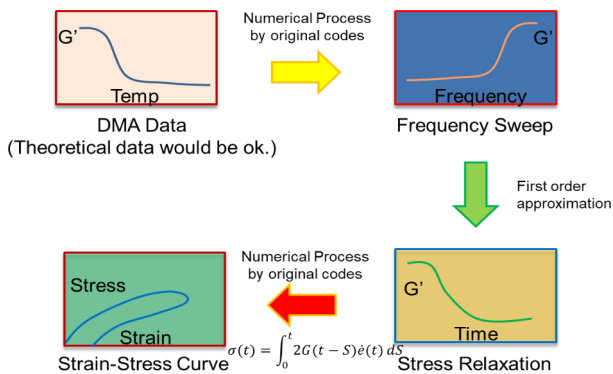


Fig. 4 Simulation for non-uniformity.

折り曲げの動的挙動を解析することで仮説通りに解消した。

しかしながら、②、③に関しては、粘着性能・デバイス内部での応力ひずみ分布予測ができなければ現象説明・製品開発ができない。

2.2 粘着性能予測の検討

材料メーカーにおいても経験があるとはいえ、新規PSAの粘着性能を容易に予測することは困難である。新規PSA開発の効率化のために、これまでも性能予測の手法（例えばTan δとの相関性を利用）が発案されているが²⁾、粘着性能と各種物性との相関性の検討に留まり、予測にばらつきが多く実用には十分な精度を得られなかった。筆者らは物性値単体との相関より、実際のFig. 5のような剥離挙動モデルを定量化することが重要と考え、粘着性能が破断エネルギーに相当することに着目した。

つまり、Fig. 6に示すような破断エネルギーを示す応力・ひずみ曲線の面積が、大変形を伴う引張試験における引張り弾性率（平衡弾性率）と微小変形のDMA測定から得られるTan δ（PSAは粘弾性体であるため、クリープの影響が強く、ひずみはTan δに相関する）の積に相当することを見出した^{3,4)}。

この仮説を検証するために、シリコンレジン、ポリマー、クロスリンカーの割合をランダムに変化させた6種類の混合物に触媒・各添加物、トルエンを加え溶液化したサンプルを準備し、これらを基材に塗布・硬化させ得た、6種類のPSA材料を用いて実験を行った。尚、Table IのE_Tは平衡弾性値を示す。

最初に従来手法であるTan δと粘着力との比較をFig. 7に示す。

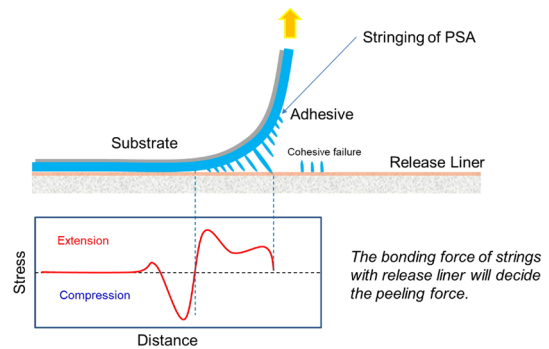


Fig. 5 Release Force and Adhesion.

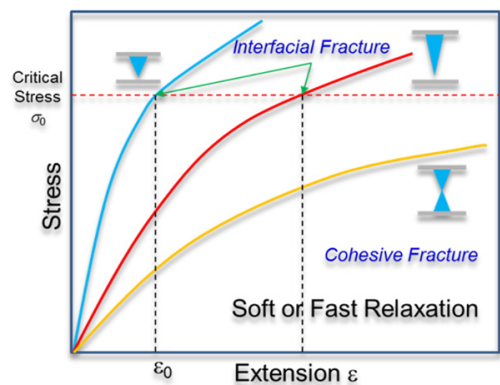


Fig. 6 Fracture Energy.

Table I PSA Properties for Test.

Tan δ	E _T (MPa)
0.0868	0.165
0.1481	0.125
0.1645	0.14
0.4878	0.08
0.8299	0.07
1.734	0.075

Tan δ : Anoton Paar MCR3011 Hz, 25 C
 E_T : Shimadzu Autograph AGS-X 300 mm/min, 5 × 20 mm

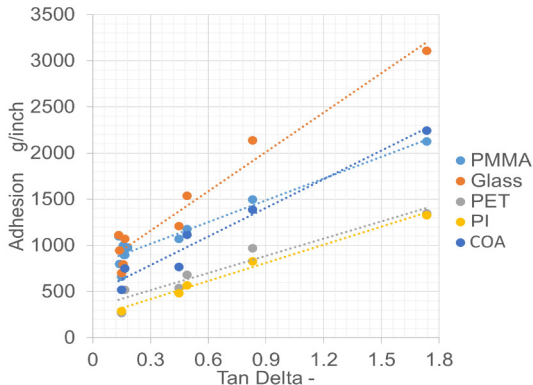


Fig. 7 Previous Approach using tan δ.

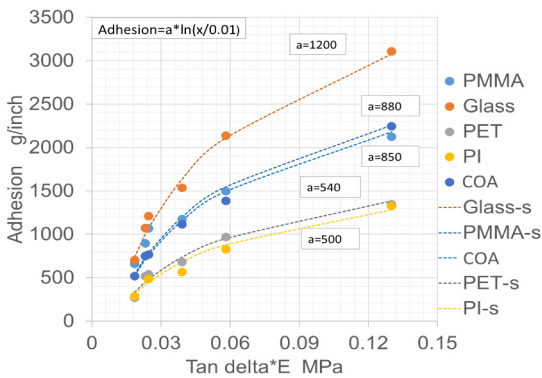


Fig. 8 Proposed Approach using New Parameter.

(The filled circles are experimental data, while the dotted lines are the proposed prediction.)

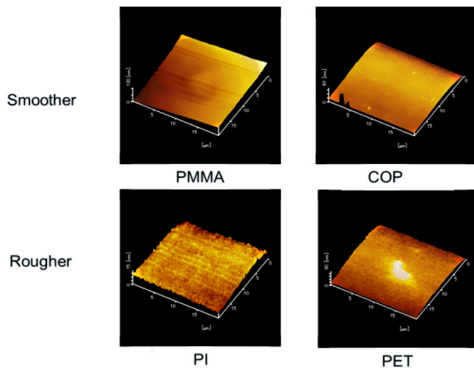


Fig. 9 Surface Image of each Substrate.

図からわかるように両者相関は見られるが直線近似等行い、性能予測に使用するには精度が不十分である。次に、今回提案の物性と粘着力との相関を示す。

この実線は一つの変数を使用した近似式であるが、非常に

精度良く全体を予測できている。この剥離強度予測式は、実際 PSA 開発において十分な粘着性能の予測を可能にした。基材ごとに変数 a が異なるが、この理由を考察すべく基材サンプルの表面観察を行った。

Fig. 9 が示すように、粘着性能が表面粗さに強く相関しており、変数 a は基材表面の平滑性を示していることがわかる。このように基材の種類に応じた良好な性能予測も可能とした。これらの成果を利用することで、剥離のない PSA の開発期間を大幅に短縮することが可能となった。

2.3 応力分布の最適化

デバイス内部での応力ひずみ分布予測については、Fig. 10 に示すように企業・学術研究者間で汎用ソフトによる数値解析が行われてきたが、十分な精度が得られず PSA 材料の改良に適切な指針を与えることができる知見が得られていない状況であった⁵⁻⁷⁾。

この理由の一つとしては、一般に長尺の構造体を計算する場合は、Fig. 11 に示すように部分的に構造体を切断し、端面を直線に近似して境界条件を与える結果、本来の挙動を得ていないことにある。長尺構造体の計算は端面での計算格子の変形が大きく、収束演算・計算精度保証が困難である為でもある。このような背景のもと、筆者らは高精度座標変換、適切な境界条件を搭載した、格子変形が大きくても安定・高精度な計算が可能な自作の有限要素法プログラムを開発し、それをを用いた解析を行った。下記にこの詳細を記す。最初に支配式の導出を記す。ここで、 x は変形座標、 X は元の座標、 d は変形変位を示す。

$$x = X + d \tag{1}$$

次に応力方程式を示す。ここで、 S は Cauchy 応力を示す。

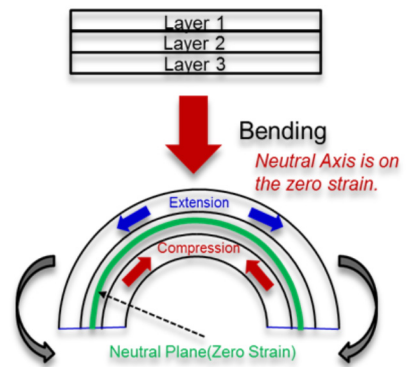


Fig. 10 Typical Approach on CAE by Industries.

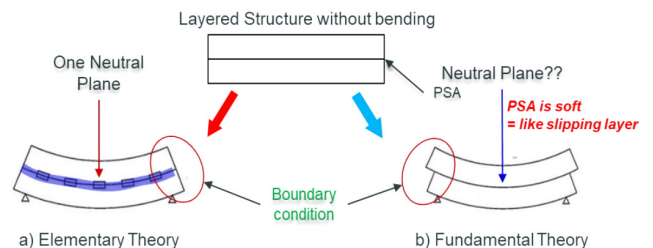


Fig. 11 Boundary Condition on Typical Approach.

$$\nabla \cdot \mathbf{S} = 0 \quad (2)$$

次に、構成方程式を示す。ここで E は弾性率、 ν はポアソン比を示す。

$$\mathbf{S} = \lambda(\text{tr}\mathbf{E})\mathbf{I} + 2\mu\mathbf{E} \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{2\mu\nu}{1-2\nu} \quad (4)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (5)$$

ひずみテンソルは Almansi のひずみテンソルを使用する。材料座標をダイレクトに計算できるので、精度に優れている。

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{d} + \nabla\mathbf{d}^T - \nabla\mathbf{d} \cdot \nabla\mathbf{d}^T) \quad (6)$$

次にベクトル型有限要素法を示す。下記に残差方程式を示す。ここで、 ϕ は試験関数を示す。

$$\mathbf{R}_i = \iint \phi_i \nabla \cdot \mathbf{S} dV \quad (7)$$

ガウスの発散定理を使用すれば、7式は次のようになる。

$$\mathbf{R}_i = \iint \nabla \phi_i \cdot \mathbf{S} dV - \int \phi_i \mathbf{n} \cdot \mathbf{S} dA \quad (8)$$

ここで9式の関係を導入し、境界条件が垂直、水平方向で与えることを可能とする。

$$\int \phi_i \mathbf{n} \cdot \mathbf{S} dA = \int \phi_i \mathbf{n} (\mathbf{nn} : \mathbf{T}) dA + \int \phi_i \mathbf{t} (\mathbf{tn} : \mathbf{T}) dA \quad (9)$$

8式は非線形である為、解析においては収束演算として Newton-Raphson 法を使用した。また、行列演算は大規模となる為、疎行列のソルバーを使用した。ひずみテンソルについては、パッケージソフトは一般に Green-Lagrange ひずみを用い、第2 Piola-Kirchhoff 応力を計算している。本解析については、最も精度の高い Almansi Lagrange モデルを使用し、Piola mapping 等使用せず、ダイレクトに応力を計算することで、計算速度も速く安定した解を得た。前述のとおり、これまでパッケージソフトによる解析事例は多々あるが、汎用化のため特別な境界条件を与えることができず、適切な解析は困難であった。そこで、オリジナルの境界条件を検討しプログラム化した。境界条件を Fig. 12 に示す。

重要な点としては、端部の境界をストレスフリーで定義し、材料が無制限であっても各断面が余分な拘束を受けることなく、自然に変形が可能であることである。また、下部は基材の水平方向はストレスフリーで、垂直方向は位置を固定する。この条件で円弧に変形しつつも拘束応力を受けない境界条件が可能となる。

このとき使用した計算条件を Table II に示す。

以上の条件を用い、解析を行った内部応力値（単位は MPa）の結果を Fig. 13 に示す。Fig. 13 からわかるように、基材・PSA の積層体の曲げ変形において、これまでの材料力学の仮定とは異なる複数の中立軸が形成されていることが

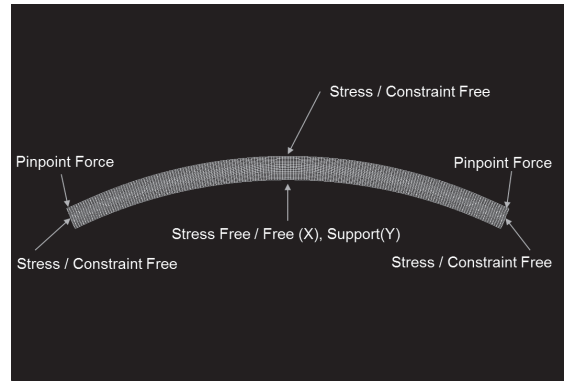


Fig. 12 New Boundary Condition on Three Layers.

Table II Computation Condition.

Material	Young Modulus E (MPa)	Poisson Ratio ν	Thickness (um)	Computational Mesh
PET	4000	0.3	45	3 × 85
Adhesive	0.01-600	0.45	50	4 × 85
PI	5000	0.3	45	3 × 85

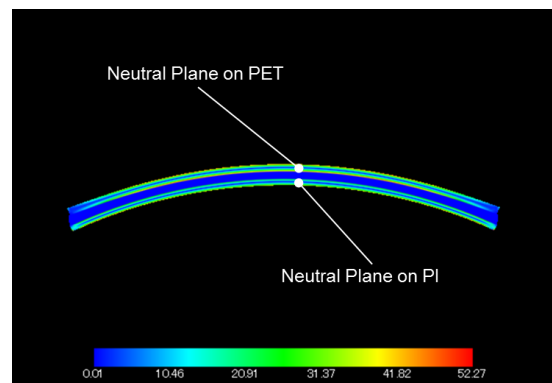


Fig. 13 Computation Result (Adhesive Modulus = 0.01 MPa).

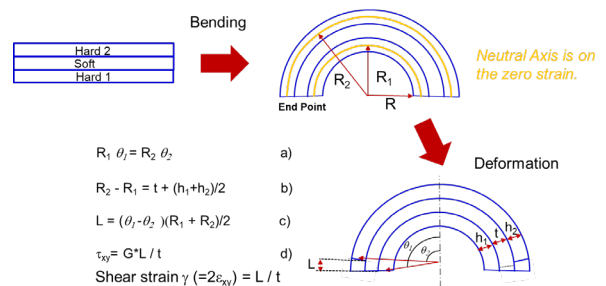


Fig. 14 One Dimensional Model for Three Layer.

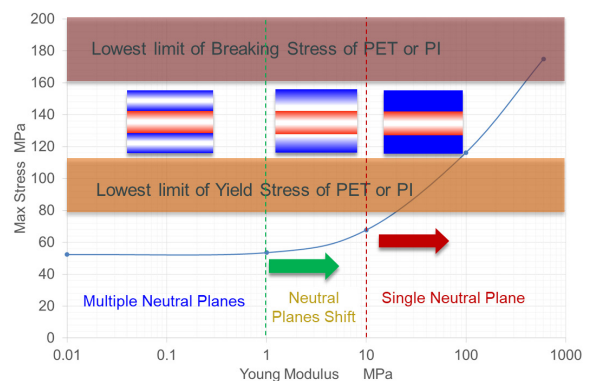


Fig. 15 Adhesive Young Modulus vs Von Mises Stress.

わかる。この関係を使用すれば、粘着剤の内部応力分布が Fig. 14 に示すように単純に計算が可能となり、非常に効率的な構造・材料設計が可能となる⁸⁾。

次に、粘着剤の弾性率を変化させたときの内部最大応力を Fig. 15 に示す。

Fig.15 に示すように、粘着剤の弾性率を増加させると中立軸は複数から単一に変化し、機能性基材内から中立軸は消失する。また、材料内部の最大応力は増加し、基材の塑性・破断応力に達することがわかる。このように、フレキシブルディスプレイを設計する場合、内部の粘着剤の設計が全体の応力バランスを最適化する上で、重要な役割を果たすことがわかる。この発見により、基材の割れ・PSA の破壊が全く生じない高性能な PSA を開発することに成功した⁸⁾。また、我々が開発した PSA の物性制御設計によりさらなる開発に有用となる手法を確立することができた⁹⁾。

以上のレオロジーを用いた独自の理論的アプローチによる予測式を開発した結果、これまでデバイスメーカーでの実験的アプローチでは達成できなかった基材の割れ・PSA の破壊を生じない性能を持つ、フレキシブルディスプレイ向けの PSA を、デバイス試験ができない材料メーカーにおいて開発することが可能となった⁸⁾。

3. 結 言

今回の開発により得た成果のまとめを下記に記す。

- 1) フレキシブルディスプレイの不良モード（膜厚不均一、剥離・破壊、基材の割れ）を実験的に特定し、適切な対策を提案することができた。
- 2) 膜厚不均一については、DMA 測定により得たデータを元に広範囲のマスターカーブ・シフトファクターを作成し、特に極低温領域は藤川らの手法のコンピュータ解析によりシフトファクターを計算し、畳み込み積分による折り曲げの動的挙動を解析することで解消可能となった。
- 3) 基材割れについては、自作の有限要素法プログラムによる解析を行い、基材・PSA の積層体の曲げ変形において、材料力学の仮定とは異なる複数の中立軸が形成されていることを発見し、この現象を利用した材料設計を行うことで解消することができた。
- 4) 剥離・破壊に関しては、剥離強度予測式を提案し、十分な粘着性能の予測を可能にした。また、副産物として粘着性能が表面粗さに強く相関していることがわかり、基材の種類に応じた良好な性能予測も可能とした。

この成果により、剥離のない PSA の開発期間を大幅に短縮することが可能となった。

これまでデバイスメーカーでの実験的アプローチでは達成できなかった基材の割れ・PSA の破壊を生じない性能を持つフレキシブルディスプレイ向けの PSA を、デバイス試験ができない材料メーカーにおいて開発することが可能となった。本技術開発（研究）により得られたさまざまな成果を用いて、Smartphone 等の先端産業のニーズにフィットした材料開発を迅速に進めることができ、さらなる産業界への貢献が期待でき、その価値は実用上のみならず、レオロジー技術の応用展開としても大きな意味を有する。

また、弊社においてレオロジー技術を応用する環境（習慣）を整え、発展させてきたことも、これらの成果に到達した要因の一つである。このように系列社内において、その成果が認められ定着したレオロジーの応用技術を、次の段階として、さらに業界全般に普及する活動も推進しており、工業レオロジー全体の活性化への寄与も努力していく所存である。

最後に、本研究が栄誉ある日本レオロジー学会技術賞を受賞することができ、社内関係者・推薦者の先生・学会運営委員の皆様へ感謝する次第である。

REFERENCES

- 1) Fujikawa M, *et al.*, *Trans JSME*, A, **79**, 805 (2013) (in Japanese).
- 2) Gordon, Glenn V, *et al.* “Silicone release coatings: a closer look at release mechanisms.”, Dow Corning Corporation (1998).
- 3) Tsuda T, Suto M, Mizuno H, Itoh M, *Proc 65th SRJ Conf* (2017) (in Japanese).
- 4) Tsuda T, Suto M, Mizuno H, Itoh M, *Convertech magazine*, **542**, 46 (2018) (in Japanese).
- 5) Tsuda T, Suto M, Mizuno H, Itoh M, *Proc 49th SCEJ Autumn Meeting* (2017) (in Japanese).
- 6) Tsuda T, Suto M, Mizuno H, Itoh M, *Proc 19th ISCST*, (2018).
- 7) Tsuda T, Suto M, Mizuno H, Itoh M, *Convertech magazine*, **541**, 46 (2018) (in Japanese).
- 8) Tsuda T, Suto M, Mizuno H, Itoh M, *Japan Patent JP6271828*, 2018-01-31.
- 9) Itoh M, Nakamura A, Suto M, Tsuda T, Mizuno H, Tanaka H, Saito M, *Proc 25th Inorganic Polymer Seminar* (2018) (in Japanese).