

ヘレウス株式会社 ノーブルライト事業部

Noblelight Discovery

Issue 1 | September 2017

光学フィルム用 UV 硬化性高屈折率モノマーおよびオリゴマー

UV-Curable High Refractive Index Monomers and Oligomers for Optical Films

By Woogeun Kim, Yongjun Cho, Sungseo Cho, Won Bae and Paul Elias, Miwon Specialty Chemical Co. Ltd.

要旨

バックライトユニット (BLU) は、液晶ディスプレイ (LCD) の中心となる構成要素であり、特にノート型パソコン、スマートフォン、ナビゲーション装置、薄型テレビ、公共情報表示 (PID) 装置などで使用されている。LCD の光学効率を高めるために、BLU では高屈折率を有する光学フィルムが使用されている。特に高屈折性材料が、BLU の光学効率を高めるための最近では調査対象になっている。

我々が調査した光学フィルムのプリズムシート上の高屈折率を有する様々なモノマーおよびオリゴマーの効果を示す。

はじめに

薄膜トランジスタ液晶ディスプレイ (TFT-LCD) の最近の技術動向としては、薄型化、軽量化、消費電力の低減およびコスト削減が挙げられる。特に低消費電力製品は、省エネ意識の高まりのため世界的に需要が増えつつある。

TFT-LCD の消費電力は、主にバックライトユニット (BLU) によって決まる。輝度均一性と高輝度を確保するため、BLU は、図 1 に示すように、光源、反射シート、導光板 (LGP)、拡散シート、プリズムシートおよびモールドフレームなど、数種類の光学材料で構成されている。

従って高屈折性材料は、LCD の効率を決定する上で重要な役割を果たしている。高度に集積された光学アプリケーションのため硫黄および臭素含有ポリマーが開発されている。しかし、環境問題が増大しているため、ハロゲン化材料はハロゲンフリーの高屈折性材料への置き換えが行われている。

最近まで、プリズムシートの構成樹脂として主に臭素含有の高屈折率材料が主に使用されてきた。しかし、有害物質の使用に関する規制の制限により、現在では使用が許可されていない。これらの環境方針や制約に準拠した上で高屈折率材料を実現するために、芳香族基を含有するモノマーが開発された。

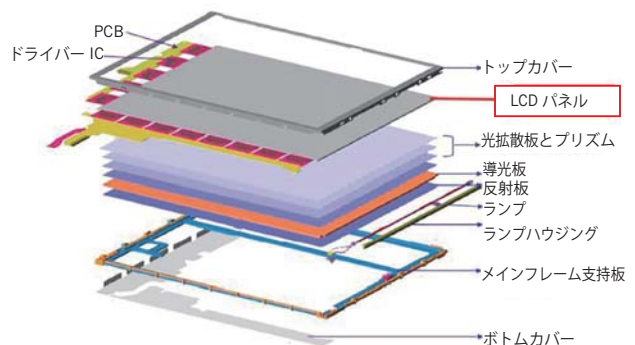


図 1: LCD のバックライトユニット (LCD-BLU) の構造

LCDの光学効率を改善するため、LCDのBLUで使用する屈折性材料の屈折率および機械的特性をさらに高めることに大きな関心が寄せられているが、現在はO-フェニルフェノールエチルアクリレートおよびビスフェノールフルオレンジアクリレートが用いられている。

背景

フラットパネルディスプレイ (FPD) 産業は、2000年代以降継続的に成長してきた。このような成長は、旧式の表示装置である陰極線管 (CRT) ディスプレイに代わって FPD の使用が増加したことにより生じた。FPD 技術が新しい用途や市場 (薄型テレビ、スマートフォン、タブレットなど) の創出を可能にしたこと、および既存技術として CRT に取って代わることにのみ限定されないことに留意すべきである。

FPDの生産が需要を上回り、結果として市場における価格が下がった。今後数年間にわたって、フラットパネルディスプレイ産業の成長率は維持されると予測されている (表 1)。

自発光式有機発光ダイオード (OLED) ディスプレイの成長速度が上昇している。OLED 技術は、LCD 後の次のディスプレイとして注目を集めている。ただし、数年間は LCD が FPD 業界で最大のシェアを占めることが予想される。次世代ディスプレイ技術として注目を浴びている量子ドットディス

プレイにも BLU が必要である。従って、光学フィルムの重要性も継続する。

近年の業界動向を見ると、車載用ディスプレイに注目する必要がある。

車載情報通信および安全関連技術の継続的なイノベーションが引き金となり、車載用表示装置の世界的な売上は、11%以上の年平均成長率 (CAGR) で 2021 年末までに 186 億ドル (約 2 兆 380 億円) まで成長すると予測されている (図 2)。車載用ディスプレイは、ヘッドアップディスプレイ、センターインフォメーションディスプレイ (センタースタックディスプレイ)、インストルメントクラスター、ルームミラーディスプレイ、リアシートエンタテインメントに分類される。これらの中で最も積極的に LCD を活用しているディスプレイ区分は、インストルメントクラスターである (図 3)。2018 年には、車載用インストルメントクラスター向けの LCD パネル出荷台数は、5000 万台に達する見込みである。同市場は、2015 年の 40 億ドル (約 4,382 億円) から、2021 年までには 90 億ドル (約 9,861 億円) に拡大すると予測されている。

インストルメントクラスター用ディスプレイの世界的な出荷は、3 インチおよび 4 インチのディスプレイから 5 インチ以上のディスプレイへと移行し、センタースタックディスプレイは

表 1 : FPD の年間総売上

Annual FPD revenue (US\$ millions)							
Master Technology	2014	2015	2016(F)	2017(F)	2018(F)	2019(F)	2020(F)
TFT LCD	107,701	99,315	83,529	86,114	86,404	84,893	83,651
AMOLED	8,673	12,154	14,805	18,000	22,143	27,200	31,595
PMLCD	612	551	449	420	397	378	362
PMOLED	369	287	326	347	350	346	338
AMEPD	208	304	299	300	302	306	303
PDP	1,260	30					
DLP	114	113	110	108	104	99	91
LCOS	67	35	33	35	38	39	39
VFD	45	29	21	17	15	13	12
CRT	73	29	7				
TOTAL	119,131	112,848	99,577	105,341	109,754	113,274	116,392
Y/Y Growth		-5%	-12%	6%	4%	3%	3%

Source : IHS

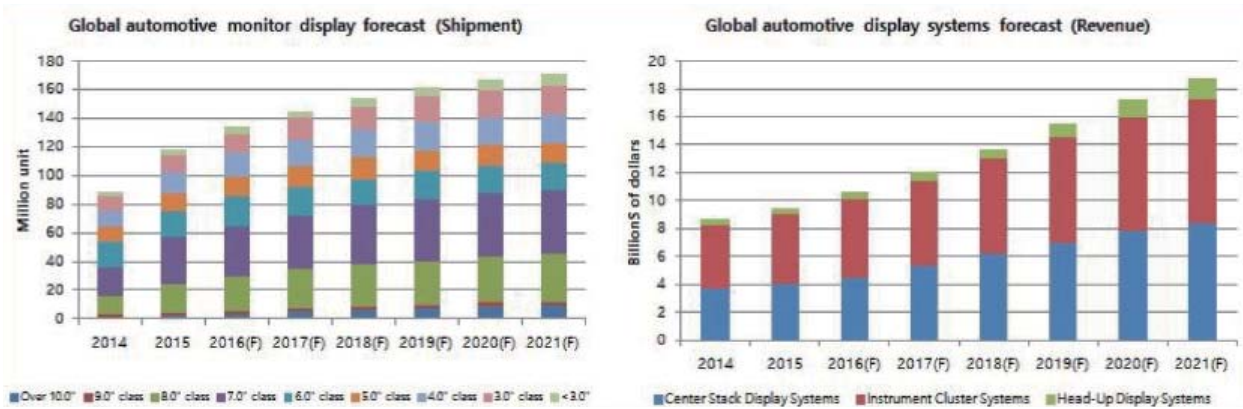


図2：車載用ディスプレイの需要予測（左：世界の車載用モニターディスプレイの出荷予測、右：世界の車載用モニターディスプレイの売上予測）

7インチ以上の大きさへと移行している。高級車や高級ブランドの間では、8～10インチのセンタースタックディスプレイがすでに一般的になっている。最高の成長率を有するのはヘッドアップディスプレイである。ヘッドアップディスプレイは、2021年までに年間600万台を上回り、65%の増加が見込まれている。

車載用ディスプレイの評価基準は高くなりつつある。基本的に、ディスプレイ装置は実際の運転条件において激しい振動、埃および温度変化に晒されるため、他のディスプレイよりも高い安全要件が要求される。光学フィルムを開発する際には、これらの要件を考慮する必要がある。

光学フィルムの総生産量は維持される見込みだが、BLUの光学フィルムの市場売上は2014年以降減少している。光学フィルムの価格下落に加えて、より薄いディスプレイ装置を生産するために、BLUの光学フィルム数が減少している。

TFT-LCDパネルは、ガラス基板、液晶、プラスチックフレームおよび光学フィルムを含むいくつかの構成部品で組み立てられている。光学フィルムはTFT-LCDモジュールにおいて、光およびコントラスト比の制御、拡散、輝度の向上を補助するのに重要な役割を果たす。

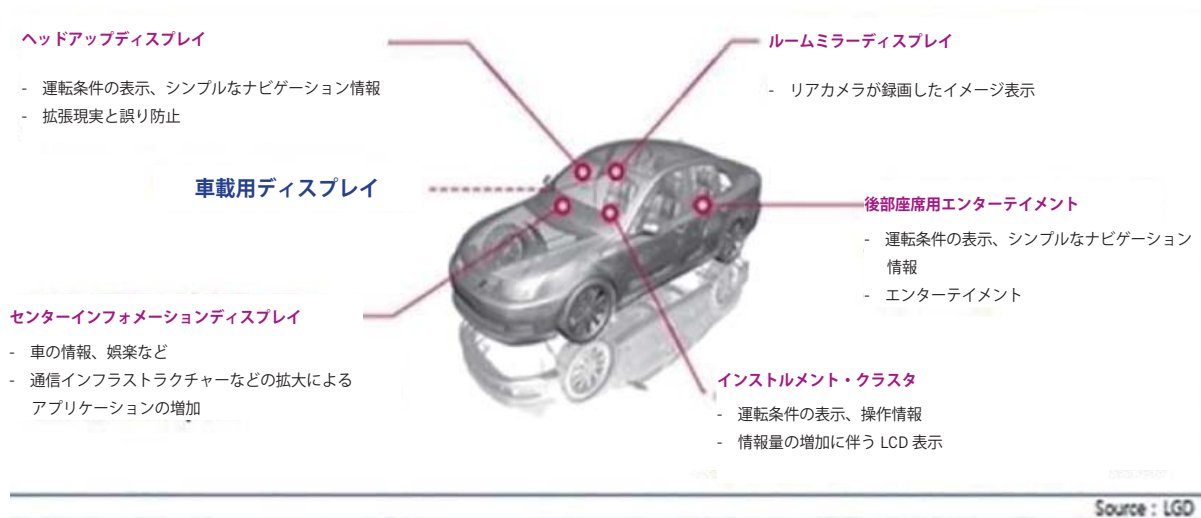


図3：車載用ディスプレイタイプ

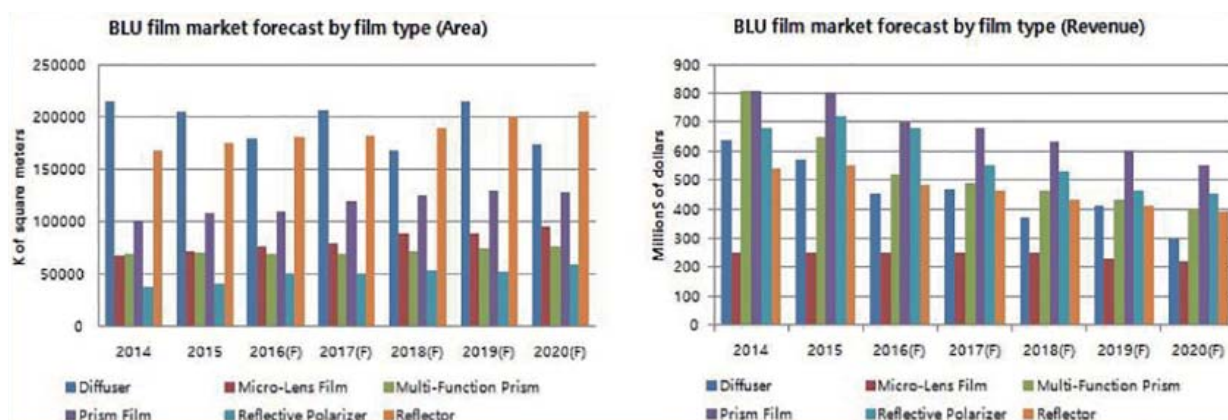


図4：BLU光学フィルムの需要予測（左：フィルム種別BLUフィルム市場予測、エリア / 右：フィルム種別BLUフィルム市場予測、売上）

図4は、BLU用光学フィルムのマーケティング情報を示すものである。高屈折率（RI）を必要とするプリズムシートを重点的に説明する。

プリズムフィルムとは、輝度向上のためにLCDのバックライトモジュール内に取り付けられた微細複製プリズム構造フィルムである。BEF（輝度上昇フィルム）は、レンズフィルムまたはプリズムシートとも呼ばれる。BEFは、3M社のプリズムシートの販売名である。BEFのベースフィルムはポリエステル（PET）またはポリカーボネート（PC）である。この製品は、内部屈折とそれに続く再反射を使い、ディスプレイ前面にオフ角の光を向けている。1枚のプリズムフィルムは、プリズムの配列に応じて、一方向のみ（水平または垂直方向）から来るオフ角の光を、ディスプレイを見ている人に見えるように向きを直すことができる。他の方向からのオフ角の光はそれでもオフ角を通過する。

これは図5に示すように、1枚を水平方向の軸外光用、もう1枚を垂直方向用とし、2枚のプリズムフィルムを積み重ねることにより対処できる。多機能プリズム（複合シート）の使用はさらに増加すると予想される。

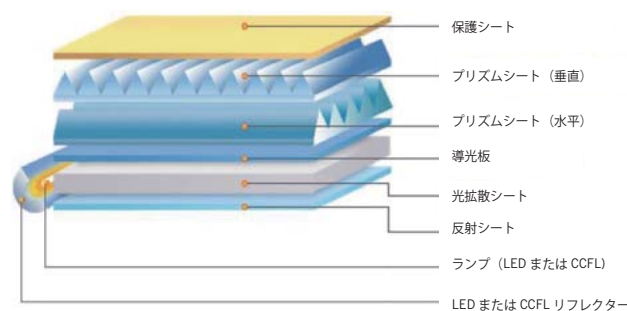


図5：BLUの構造

一般にプリズムフィルムは、ソフトモールド法またはハードモールド法によって製造される（図6）。製造上のコスト優位性、安定した歩留り、複雑または大きなパターンの実施が容易であることから、多くの光学フィルム製造業者がソフトモールド法を採用している。一般にプリズムフィルムは、型を使ってパターン形成する際の一次硬化によって製造される。その後、型から外され二次硬化される。最終段階では、保護フィルムを取り付けられる。ただし、詳細な製造工程や条件は、フィルム製造業者の設備や生産ラインによって異なる。

実験および結果

高屈折率モノマーおよびオリゴマー

屈折率は、材料の分極率によって決まる。従って、電磁場によって誘起される単位体積当たりの双極子モーメントを最大にすることが望ましい。より多くの分極性基（例えば、臭素、ヨウ素、硫黄およびリン原子または芳香族環）を含有する物質、または広い原子領域にわたって高い分極率を有する物質は通常、フッ素、酸素またはアルキル基など、より少ない分極性基もしくは強い電気陰性置換基を含有する物質よりも高い屈折率を有する。

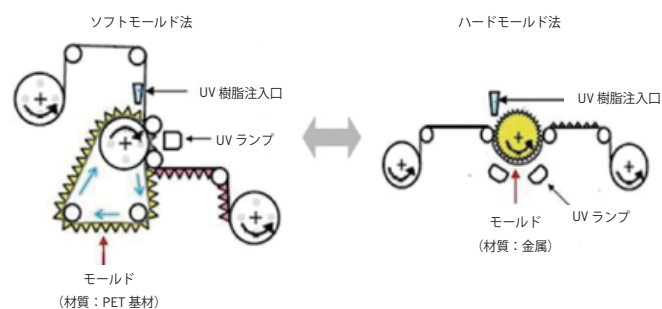


図6：ソフトモールド法とハードモールド法

i) 芳香族基

嵩高い共役系置換基または芳香族置換基は、高い屈折率を有する。従って、複数の芳香族環を含有する分子は、さらに高い屈折率を有することが期待される。ビスフェノール-A エポキシジアクリレートは、 $n_{D25} = 1.557$ の屈折率を有する。この製品は比較的高い屈折率があるがその一方で、粘度は比較的高く 60°C で 4,500 cPs である。このような製品を標準的なコーティング技術で塗布することはほとんど不可能である。このため、単環構造を有する低粘度モノマーが開発された。

ii) ハロゲン

ハロゲン化は、高屈折率材料を設計するのによく用いられる手法である。1.70 という非常に高い屈折率 (n_{D20}) を有する典型的なハロゲン化分子は、ペンタプロモフェニルメタクリレートである。しかし、この分子はハロゲン含有量が非常に高いため、他の分子との相溶性/溶解性が低い。ビスフェノール A エポキシジアクリレートの臭素化されたものが開発されている。臭素化したものは、その他多くの UV 樹脂との良好な相溶性を有するとともに、比較的高い屈折率 $n_{D25} = 1.588$ を有する。世界的に環境に関する懸念が高まっていることから、高屈折率を有するハロゲンフリー材料に対する需要が急速に増大している。ハロゲン化材料を用いらずに同等の屈折率を達成することは、大きな課題である (表 2 および表 3)。

iii) ヘテロまたは硫黄

従来の多くの硫黄含有分子、特に硫黄含有芳香族分子は、高光透過性、高誘電率、基材への良好な接着性および高屈折率を特長とする。よく知られた一つの例としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、または 1.66 という非常に高い屈折率 (n_{D20}) を有する 4,4'-チオジベンゼンジチオールジメタクリレートがある。ただし、これは

室温で固体状態にあり、さらに重要なことには、他の UV 樹脂との溶解性/相溶性が非常に限られている。一連のヘテロ原子含有芳香族ウレタンアクリレートオリゴマーの合成を可能にするための特許技術が開発されている。これらのオリゴマーは $n_{D25} = 1.58$ (液体) という高い屈折率および優れた光透過性を有する。また、市販されている多くの UV 樹脂と相溶性があるため、配合が容易である。

プリズムシート用の高屈折率の配合には、コーティングできるように低粘度化も必要である。従って、希釈能が高屈折率の配合には重要になると認識されている。

表 2：高屈折率を有するモノマー

Monomer	Refractive Index (n_{D25})	Viscosity (cps @ 25°C)	Mw	Tg* ($^{\circ}\text{C}$)	Structure
Biphenylmethyl acrylate (BPMA)	1.601	20~40	238	6	
o-Phenylphenylethyl acrylate (OPPEA)	1.577	110~160	268	33	
Phenoxy benzyl acrylate (PBA)	1.565	12~20	254	6	
o-Phenylphenol (EO) ₂ acrylate (OPP(EO) ₂ A)	1.562	100~160	312	23	
Phenol (EO) acrylate (PHEA)	1.517	8~20	192	7	
Bisphenol A (EO) ₁₀ diacrylate (BPA(EO) ₁₀ DA)	1.517	600~700	776	-7	
Benzyl acrylate (BA)	1.516	1~10	162	11	
Bisphenol A (EO) ₂₀ diacrylate (BPA(EO) ₂₀ DA)	1.501	550~750	1,216	-37	
Bisphenol A (EO) ₃₀ diacrylate (BPA(EO) ₃₀ DA)	1.493	700~1,000	1,656	-57	

Tg measurement equipment : DSC (Q100, TA instrument)

表 3：高屈折を有するオリゴマー

Oligomer	Description	Refractive Index (n_{D25})	Viscosity (cps @ 25°C)	Functionality	Mw (GPC)	Color (APHA)
O-1	Urethane acrylate	1.595	7,000 (40°C)	1	650	100 Max.
O-2		1.565	1,300 (60°C)	4	900	100 Max.
O-3		1.585	65,000	2	700	100 Max.
O-4		1.540	400~800	2	1,000	100 Max.
O-5		1.535	400~800	2	1,500	200 Max.
O-6		1.558	550~950	2	1,050	100 Max.

図7では、各モノマーにO-3を30%で混合した場合の粘度化を得ることができる。ここでのO-3は二官能ウレタンアクリレートに相当するものとする。最高の希釈能を示したのはモノマーBAである。ただしBAの場合、テストフォーミュレーションの屈折率を低下させる傾向を示している。考慮の際、最も重要になる点は屈折率を上げることである。

この点に関して、試験結果より、BPMAまたはOPPEAを使用すると屈折率が上がることが明らかである。希釈能と屈折率を考慮に入れると、商業的に望ましいモノマーはOPPEAである。

近年、さらに薄型のディスプレイと低コストに対する需要が増加しつつある。これらの需要を満たすために、光学フィルムの数減らし、輝度を高めるためのさらなる努力

が行われている。これらの努力には、光学フィルムをそのまま使用し、光学フィルムの外側を覆う保護フィルムを除去する試みが含まれる。プリズムシートのレンズの細部への損傷を避けるために、硬度および耐擦傷性が改善された製品を開発しなければならない。耐擦傷性を維持しながらも屈折率を上げることは極めて困難である。

この開発の過程において、高水準の屈折率を有するフッ素含有分子にEOを添加することにより弾性が向上した製品が得られた。フルオレン構造に対しEO添加処理を行う製品は、M-4、M-5、M-6、M-7である(表4)。

もう一つの重要な要素は、光学フィルム塗膜の硬度である。プリズムシート用に一般的に使用されているPETフィルムに、テストフォーミュレーションをコーティングし



図7:モノマーの希釈能

表4:高屈折を有するモノマー

Monomer	Description	Refractive Index (nD ²⁵)	Viscosity (cps @ 25°C)	Functionality	Mw (GPC)	Color (APHA)
M-1	Bisphenol fluorene diacrylate	1.600	10,000	2	536	100 Max.
M-2		1.600	20,000		550	80 Max.
M-3		1.614	44,000		387	200 Max.
M-4	Modified bisphenol fluorene diacrylate	1.584	80,000		730	150 Max.
M-5		1.562	11,000		900	150 Max.
M-6		1.544	4,000		1,075	150 Max.
M-7		1.530	2,500		1,350	100 Max.

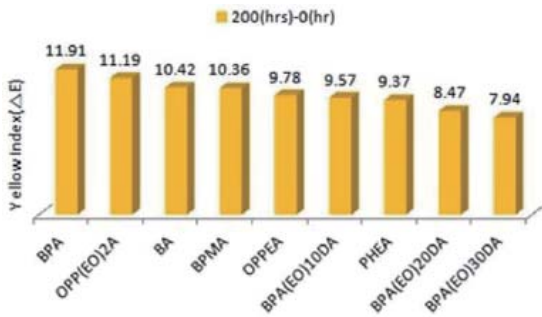
表5:高屈折を有するオリゴマーとモノマーのフィルム特性 - 硬度

PET	Oligomer and Monomer												
	O-1	O-2	O-3	O-4	O-5	O-6	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
Pencil hardness	HB	2H	F	B	2B	2B	F	HB	F	2B	2B	3B	3B
Pendulum hardness (sec)	140	182	175	112	81	87	183	165	162	109	88	64	143

1) Pencil hardness
 • Equipment: YOSHIMITSU Pencil tester, 1Kg, 45°
 • Method: ASTM D3363-05

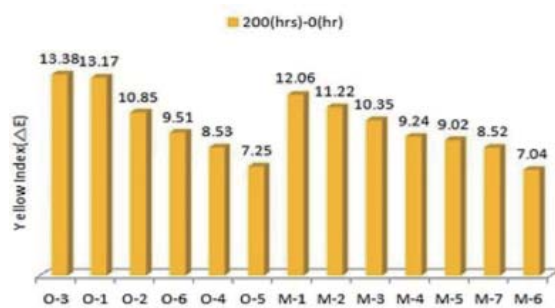
2) Pendulum hardness
 • Equipment: Pendulum hardness Rocker & Counter
 • Method: ISO 1522

• Formulation: Oligomer or monomer 100 parts + Hydroxy dimethyl acetophenone 5 parts
 • Substrate: Glass, Kolon PET (188 μm)
 • Wet thickness: 30 μm (glass), 5~10 μm (PET)
 • Curing: UV B, Hg lamp, 430mJ/cm²



フォーミュレーション：0-3 70 種、希釈モノマー 30 種
 + ヒドロキシジメチルアセトフェノン 5 種
 装置：QUV 耐候試験機、色度計：A6830
 方法：ISO 4892 (温度：60℃)
 基材：Kolon 製 PET (188μm)
 湿潤厚：30μm
 硬化：UV-B、Hg ランプ、430mJ/cm²

図 8：高屈折を有するモノマーのフィルム特性 - 黄変



フォーミュレーション：オリゴマーまたはモノマー 100 種
 + ヒドロキシジメチルアセトフェノン 5 種
 装置：QUV 耐候試験機、色度計：A6830
 方法：ISO 4892 (温度：60℃)
 基材：Kolon 製 PET (188μm)
 湿潤厚：30μm
 硬化：UV-B、Hg ランプ、430mJ/cm²

図 9：高屈折を有するオリゴマーのフィルム特性 - 黄変

表 6：高屈折を有するオリゴマーとモノマーのフィルム特性 - 接着剤

Condition	Oligomer and Monomer												
	O-1	O-2	O-3	O-4	O-5	O-6	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
Room temperature	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65°C, 95% relative humidity during 120hrs	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0

Adhesion
 • Method: ISO 2409
 • Cross-cut tester, 3M 610 tape
 • Formulation: Oligomer 100 parts
 + Hydroxy dimethyl acetophenone 5 parts
 • Substrate: Kolon PET (188μm)
 • Wet thickness: 5~10μm
 • Curing: UV B, Hg lamp, 430mJ/cm²
 • Evaluation: Before taping / After taping
 0 (Excellent) → 5 (Poor)

鉛筆硬度および振り子硬度評価を行った。EO 添加タイプの製品は硬度が低いことが分かる。ただし、これは、弾性の向上により、EO 官能基がプリズムシートの細部を損なわずに保つ役割を果たしているのであり、擦傷性が欠如していることを意味するものではない。M-7 と M-4 を比較すると、前者は後者よりも多くの EO を含有し、その結果柔軟性が向上している (表 5)。

ほとんどの高屈折率材料には、多数の芳香族環を含有するため黄変する傾向があることが分かる (図 8)。黄変を最小限に抑えるために試験を行った (図 9)。ハロゲンまたは硫黄構造を含む場合、黄変が著しく増加する。硫黄は臭気の放出を伴い問題をさらに悪化させるため、これらの構造は好まれない傾向がある。

接着特性は、コーティングのアプリケーションでは最も重要とみなされる。全ての製品が PET に対して優れた接着

または良好な接着を示している (表 6)。分子量が比較的高い場合であっても、EO 添加タイプの接着性も優れている。

結論

高屈折率と高性能を有した、特に環境に関する懸念が高まっている背景からハロゲンフリーである新たな材料に対する需要が急速に高まっている。ハロゲン化材料を使用せずに同等の屈折率を達成することは大きな課題である。屈折率についての広範な理解に基づき、ヘテロ原子含有材料を含めた、この課題に取り組むための新たな技術が現在開発されている。

本論文のより詳しい情報は www.miramer.com を参照

ヘレウス株式会社
ノーブルライト事業部

〒112-0012
東京都文京区大塚2-9-3
住友不動産音羽ビル2F
Tel: (03)6902-6600
Fax: (03)6902-6625
uvp.hkk@heraeus.com
www.heraeus-noblelight.jp

* 本論文中の日本円は 1 米国ドル = 109.57 円で計算

**RadTech NA が発行する UV+EB Technology, Issue 1, 2017
(2017 年 3 月号) より許可転載

<http://www.uvebtech.com/stories/030617/refractive-materials.shtml#.WcsKQVu0OUk>