

報 文 1

ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの開発

中央技術研究所 先端領域研究所 高機能素材グループ まつお あきら
松尾 彰



1. はじめに

液晶ディスプレイ (LCD) は、テレビをはじめ、デジタルカメラ、スマートフォン、タブレット PC 等のモバイル機器のディスプレイとして広く採用されている。LCDは図1に示すように、2枚の偏光板とそれらに挟まれた液晶セルからなる。

LCDの中核部材である偏光板は、ヨウ素を含浸させたポリビニルアルコール (PVA) の延伸フィルム (偏光子) と、その偏光子を保護するためのフィルム (保護フィルム) を貼り合わせた構造となっている (図2)。ここで使われている保護フィルムの光学的性質はLCDの画質を左右する重要な役割を担っている。現在はセルローストリアセテート (TAC) をベースとしたフィルムが広く使用されているが、更なる画質向上の要請からTACに代わる材料を求める動きが活発化している。我々は、内閣府最先端研究開発支援プログラム (略称 FIRST、平成22年度開始、平成24年度終了) に参画し、慶應義塾大学フォニクス・リサーチ・インスティテュート (KPRI) と協同で、TAC代替材料として期待される「ゼロ・ゼロ複屈折ポリマー」の開発を行った。本稿では、その開発について紹介する。

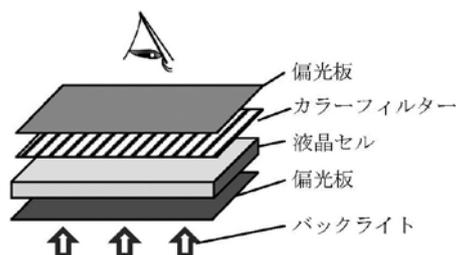


図1 液晶ディスプレイ構造模式図

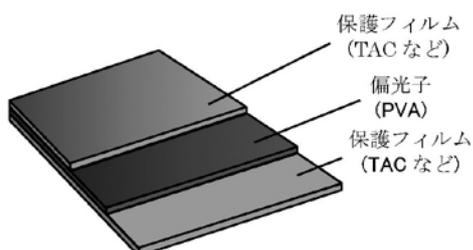


図2 偏光板の構造

2. ポリマー材料の複屈折性

現在主流となっているテレビ用液晶パネルの駆動方式には垂直配向方式 (VA方式) と横電界駆動方式 (IPS方式) の2種がある。偏光板保護フィルムの光学性能がLCDの画質に影響を与えることは先に述べたが、VA方式では偏光板保護フィルムの位相差 (複屈折) と呼ばれる光学パラメータを一定の値に制御することで、斜めから見たときの画質 (視野角) を補償している。一方、IPS方式はVA方式に比べ原理的に視野角性能に優れるという特長があるため、偏光板保護フィルムには複屈折の小さなフィルムが求められる。こうした理由からIPS方式のディスプレイでは、複屈折の小さなTACをベースに、添加剤を加えて複屈折をゼロに近づけたフィルムが使用されてきた。しかしながら、TACフィルムには耐湿熱性に劣るという欠点があり、ディスプレイの大型化・狭額縁化に伴い、吸湿後の膨張により偏光板が変形して光漏れを引き起こすなどの問題が生じている。近年、こうした背景から複屈折の小さなTAC代替材料が求められている。

ポリマー材料の複屈折性は、延伸配向や弾性変形などにより発現する光学特性である。図3に延伸配向による複屈折発生原理の模式図を示す。複屈折性はポリマーを構成するモノマーユニットが持つ分極率異方性に起因して発生するが、この分極率異方性は正または負の符号を持ち、図3に示すように、配向によりその異方性が揃うことによって複屈折が発現する。この時、分極率異方性の符号が異なる複数のモノマーを共重合し、ポリマー鎖内で異方性を打ち消すことができれば、配向状態においても複屈折をゼロにすることができる。これがランダム共重合による複屈折ゼロ化の概念である¹⁻³⁾。ここでは延伸配向による複屈折 (配向複屈折) について述べたが、応力変形によって発現する複屈折 (光弾性複屈折) についても同様の概念でゼロ化することができる。ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーとは、この2種類の複屈折が同時にゼロ・ゼロになるよう設計された特殊ポリマーである⁴⁾。

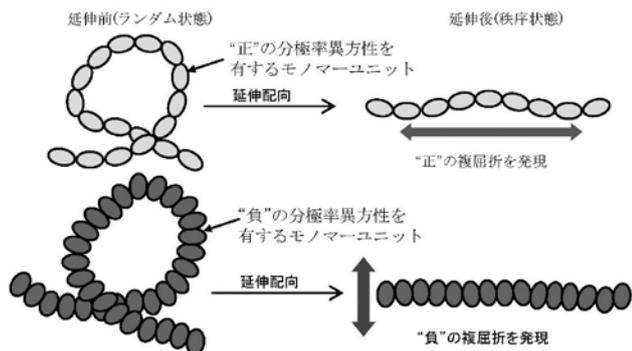


図3 配向による複屈折性発現の概念図

3. ゼロ・ゼロ複屈折組成の設計

ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーを設計するには、配向複屈折と光弾性複屈折を同時に打ち消す必要がある。この設計を系統的に行うためには、種々のモノマーが有する配向複屈折発現性と光弾性複屈折発現性を定量する必要がある。このためには単一のモノマーからなるポリマー（ホモポリマー）の延伸フィルムを作製し、その光学性能を測定する必要があるが、ホモポリマーが固すぎる、または柔らかすぎるなどの理由でフィルム化が困難であることが多い。そこで、本開発では対象モノマーとメタクリル酸メチル（MMA）との共重合体からなるフィルムを、組成比を変えて複数種類合成し、それぞれの光学測定値を外挿することでホモポリマーの性能を算出する方法をとった。代表的なモノマーについて、その複屈折発現性を図4に、各モノマーの化学構造を図5に示す。

図4は、モノマーを結んだ領域が原点（配向複屈折、光弾性複屈折ともにゼロでゼロ・ゼロ複屈折を表す）を含めば、それらの共重合体によってゼロ・ゼロ複屈折ポリマーを設計できる可能性が高いことを意味する。例として図中にMMA、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル（3FMA）、およびメタクリル酸ベンジル（BzMA）を結ぶ点線を示したが、実際に重量組成比をMMA:3FMA:BzMA = 52:42:6とすることでゼロ・ゼロ複屈折ポリマーが得られることが知られている⁴⁾。

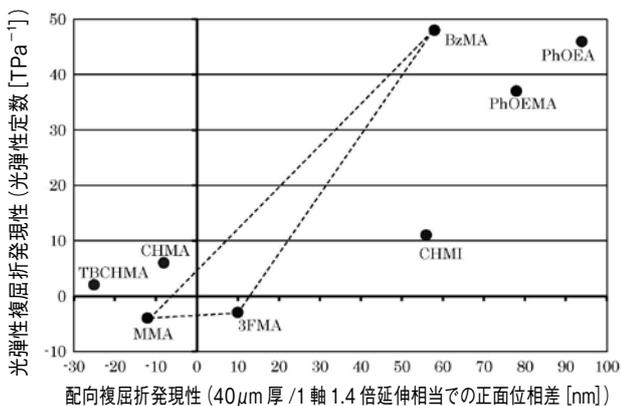


図4 各種モノマーの複屈折発現性

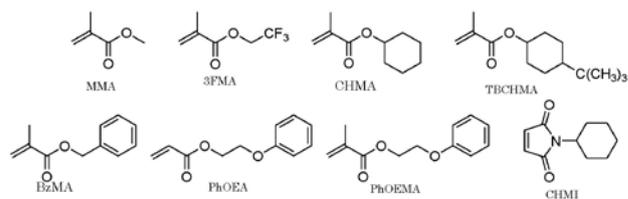


図5 各モノマーの化学構造

4. 実用フィルムの設計

前項で述べたように、種々のモノマーを組み合わせることでゼロ・ゼロ複屈折ポリマーを設計することが可能であるが、実際にフィルム材料として用いるには光学性能以外にも制約がある。本開発で目指した偏光板保護フィルムは、熔融押出で製膜された原反フィルムを延伸することで製造される。そのため、原反フィルムには押出製膜に耐える十分なしなやかさ（可とう性）を有していること、延伸後のフィルムには偏光板製造プロセスに耐える可とう性を有していることが求められる。また、偏光板製造プロセスは約100℃での加熱工程を含んでいることから、100℃で加熱した場合に変形・収縮しないことも求められる。以上より、本開発では以下の4項目を満たすゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの開発を目指した。

- ① TACよりも優れた低複屈折性を有していること。
具体的には配向複屈折を表す正面位相差が1nm以下、光弾性複屈折を表す光弾性定数が 5TPa^{-1} 以下であること。
- ② 熔融押出製膜工程において破断しないこと。
- ③ 延伸フィルムが200回以上の繰り返し折り曲げ試験に耐えること。
- ④ 延伸フィルムを100℃で加熱した際の寸法変化が $\pm 1\%$ 以内であること。

これらの制限を考慮し、開発した組成例を図6に、その特性を表1に示す。

ポリマー1はモノマーを2種類しか必要としない安価な組成として開発したが、延伸フィルムの100℃加熱時寸法変化が極めて大きい結果となった。ポリマー材料の耐熱性はガラス転移点（Tg）を指標として考えることが出来るが、ポリマー1のTg 99℃では不足であり、よりTgの高いポリマーが必要であることが明らかとなった。ただし、一般にTgの高いポリマーは可とう性が低下し、製膜および延伸時に破断しやすくなる傾向があるため、この点に留意しつつ注意深く新たな樹脂組成の設計を行った。高Tg組成として設計した例がポリマー2である。ポリマー2のTgは109℃とポリマー1よりも10℃向上したが、破断することなく製膜でき、延伸フィルムも作製することができた。このようにして得られたポリマー2であったが、残念ながら寸法変化の大幅な改善には至らず、また耐折り曲げ性も目標値に届かなかった。更なる高Tg化を目指して種々のモノ

マーを検討した結果、マレイミド類を用いることで低複屈折かつ高い Tg を有する樹脂が設計できることを見出し、MMA-N-シクロヘキシルマレイミド (CHMI)-BzMA からなるゼロ・ゼロ複屈折組成 (ポリマー 3) に至った。ポリマー 3 の Tg は 120℃ であり、延伸フィルムの寸法変化は目標の 1% 近くまで改善できた。また、耐折り曲げ試験も目標値を超え、十分な可とう性を有していた。この延伸フィルムを用いて偏光板を試作した結果、偏光板保護フィルムとして使用できることが確認された。現在は、開発したポリマーについて、メーカーヒアリングなど通じて偏光板保護フィルムとしての利用可能性を検討している段階である。

5) 多加谷 明広, 小池 康博: OPTRONICS, 2013 年 4 月号, No.376, 144 (2013)

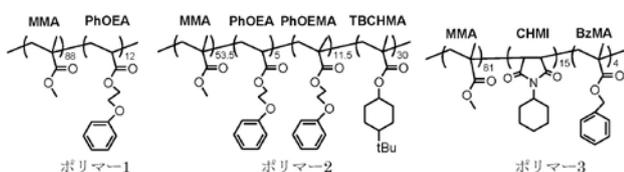


図 6 開発組成例

表 1 開発樹脂の特性

番号	正方位相差 [nm]	光弾性定数 [TPa ⁻¹]	Tg [°C]	加熱時寸法変化 [%]	折り曲げ耐性 [回]
目標値	1.0 以下	5.0 以下	-	±1% 以内	200 以上
ポリマー 1	0.1	0.8	99	-50% 超	340
ポリマー 2	0.1	4.5	109	-45%	120
ポリマー 3	0.0	0.2	120	-1.3%	260

5. まとめ

本稿ではゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの偏光板保護フィルム用途での開発について紹介したが、本ポリマーはその特異な光学特性から、偏光板保護フィルム用途以外での使用も提案される⁵⁾など、今後、ディスプレイ用光学材料として重要な地位を占めると考えられる。本研究にて開発したゼロ・ゼロ複屈折ポリマーについても保護フィルム用途に限らず、様々な応用が展開されることを期待している。

— 参考文献 —

- 1) 小池康博, 多加谷明広著; 高分子学会編; フォトニクスポリマー (高分子先端材料 One Point 1), 共立出版, 2004 年
- 2) Iwata, S., Tsukahara, H., Nihei, E., Koike, Y.; Appl. Opt., 36, 4549 (1997)
- 3) Iwata, S., Tsukahara, H., Nihei, E., Koike, Y.; Jpn. J. Appl. Phys., 35, 3896 (1996)
- 4) Tagaya, A., Ohkita, H., Harada T., Ishibashi, K., Koike, Y.; Macromolecules, 39, 3019 (2006)