

平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「次世代表示装置用コーティング剤の新規開発」

研究開発成果等報告書

平成 22 年 3 月 31 日

委託者 近畿経済産業局

委託先 国立大学法人大阪大学

目次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的および目標
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- 2-1 高屈折率化合物の創製
 - 2-1-1 多官能フルオレン化合物の合成
 - 2-1-2 ビスフェニルフルオレンの側鎖に硫黄原子の導入
 - 2-1-3 ビスフェニルフルオレンに硫黄原子を含む縮合環の導入
- 2-2 有機無機ハイブリッド組成物
 - 2-2-1 モデル高屈折率化合物を用いた有機無機ハイブリッド組成物の基本処方
 - 2-2-2 新たに合成した高屈折率化合物の有機無機ハイブリッド組成物の調製と物性評価

第3章 全体統括

- 3-1 成果総括
- 3-2 本研究開発の成果をふまえた事業化の取り組み

[引用文献]

[専門用語]

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的および目標

情報通信方式の革新や機器の精度向上に伴い、テレビを初めとした薄型表示装置は再度急激な普及が進んでいる。本研究では、液晶テレビ等の表示装置において「低電力化」、「低価格化」、「ダウンサイジング」が求められている中で、従来の紫外線硬化型樹脂に代わる、高屈折率化、高硬度化、帯電防止性等の複合機能を付与した新しい素材を創製し、次世代表示装置用コーティング剤を開発する事を目的とする。

例として、図1のような5層から成る表示素子を挙げる。我々はこれまでに、ハードコート剤に帯電防止性を付与した材料を開発しているが、これにより、5層だった表示素子を4層に軽薄化し、工程短縮によるコストの削減を実現した。

今回の研究目標である「高硬度+帯電防止性+高屈折率」という3つの機能を併せ持つ新規コーティング剤が実用化されれば、プリズムシートの屈折率向上により透過光量が増大し輝度の向上が可能となり、更なる省電力化が実現できる。また、新規に開発した「高硬度+帯電防止性+高屈折率」の機能が付与された表示材料は、図1のように従来技術に比べ1回のコーティングで各機能を有する層が作成され、工程のダウンサイジングが可能となり、表示装置の低コスト化に大きく寄与すると期待される。

以上により、今回我々は高屈折率というキーワードを機軸とし、次世代表示装置の発展に貢献すべく、表示素子の軽量化のために新規コーティング剤の材料開発を行った。

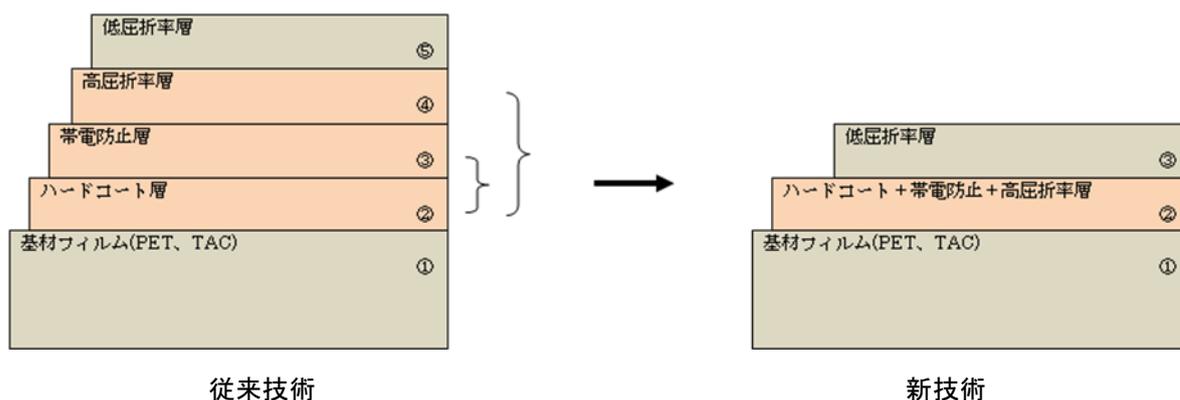


図1 反射防止フィルム

本研究では、この鍵技術として、(1)従来の紫外線硬化型樹脂に代わる高屈折率性樹脂を開発するとともに、さらに(2)高硬度化、帯電防止性等の複合機能を付与した新しい複合素材を創製するという2段階の研究推進計画により、次世代表示装置用コーティング剤の開発を目的とする。

(1) 高屈折率化合物

現在市販されているビスフェノールエタノールフルオレンジアクリレートは、2官能（官能基数が2個）であるためコーティング剤として用いるには硬度が低く、耐擦傷性に劣る。そこで我々は、ビスフェノキシフルオレンを基本骨格に、硫黄含有化合物（チオグリセロール、チアゾール・ユニット等）を導入し、さらに多官能(4及び6官能)化する技術を開発し、高屈折率、高硬度の両方の性質を示す化合物を設計・創出する事を目指す。

【目標値：鉛筆硬度3H以上、屈折率1.62以上（25℃）】（表1-1）

表1-1 高屈折率化合物の目標値

	2官能の市販品	6官能の新規開発品
鉛筆硬度	H	3H
屈折率(25℃)	1.60	1.62以上

(2) 感光性基内包型有機無機ハイブリッド組成物

上記高屈折率化合物に重合性基含有アルコキシシランと金属酸化物を組み合わせることにより、さらなる高屈折率、高硬度、電気的抵抗性を示す複合素材の創出を目指した。

【目標値：鉛筆硬度4H以上、屈折率1.65以上（25℃）表面固有抵抗値 10^{10} Ω/□】（表1-2）

具体的方法として、感光性基の光重合とアルコキシ基の脱水縮合の両方の反応により、架橋密度の高いネットワーク形成を構築し、硬化物の高硬度化を達成する。続いて、これに金属アルコキシド粒子を分散させ、同様に多元光硬化反応を起こさせることにより、高屈折率化を目指す。更に、この有機無機ハイブリッド組成物に上記(1)で開発した高屈折率化合物を混合させることにより、高屈折率を保ちながら、更なる高硬度化が可能であると期待した。

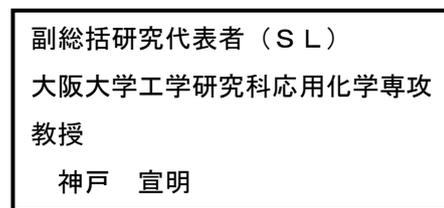
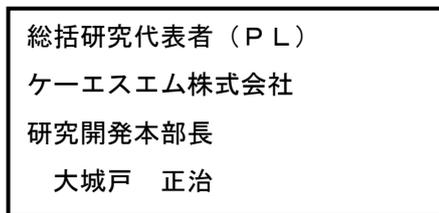
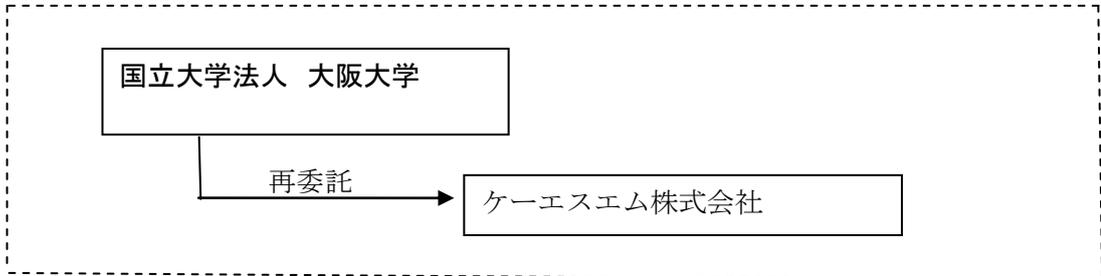
表1-2 有機無機ハイブリッド組成物の目標値

	従来技術	新規開発品
鉛筆硬度	3H	4H
屈折率(25℃)	1.60	1.65
表面固有抵抗値 (Ω/□)	-	10^{10}

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

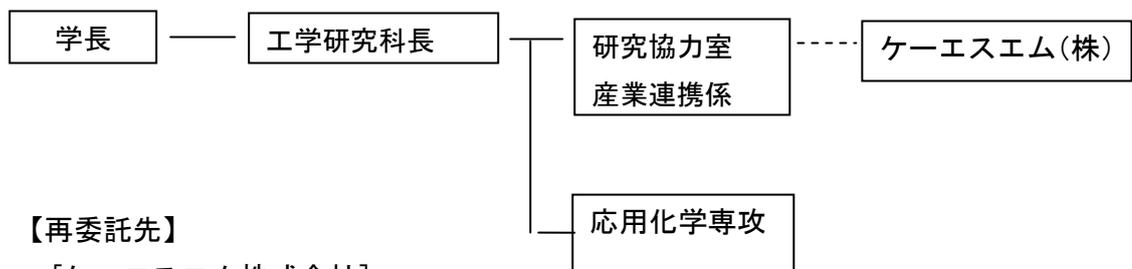
1) 研究組織 (全体)



2) 管理体制

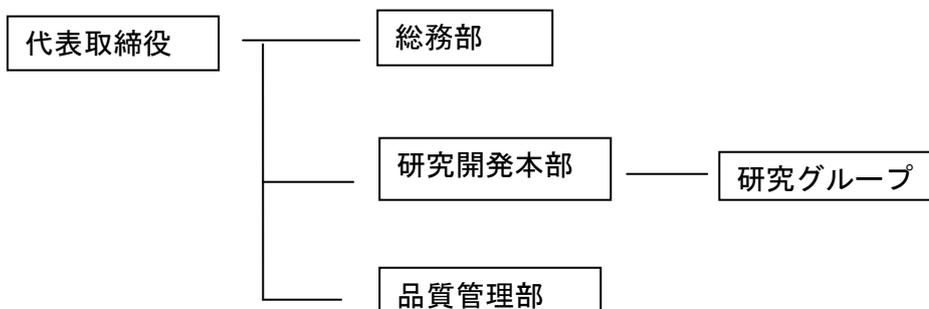
【事業管理者】

[国立大学法人 大阪大学]



【再委託先】

[ケーエスエム株式会社]



(2) 研究者等の所属、氏名

【事業管理者】 国立大学法人 大阪大学

氏名	所属・役職
神戸 宣明	工学研究科応用化学専攻 教授

【再委託先】

ケーエスエム株式会社

氏名	所属・役職
大城戸 正治	研究開発本部長
阪口 正年	研究部長
檜垣 知男	研究員
小山 拓也	研究員
村上 智之	研究員補助
香川 実	品質管理部 部長（分析担当）
伊内 智美	品質管理部（分析担当）

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理者】

国立大学法人大阪大学

(経理担当者) 工学研究科 研究協力室 産学連携係 福元 紘一
(業務管理者) 工学研究科 研究協力室 産学連携係 係長 山下 鶴弘

【再委託先】

ケーエスエム株式会社

(経理担当者) 総務部 富田 直子
(業務管理者) 常務取締役 事業所長 工藤 章

1-3 成果概要

(1) 高屈折率性化合物の創製

高屈折率性化合物の合成目標化合物 (OH005, OH008, OH004, GA004, GA024) について目標値への達成度を評価し、その結果を表 1-3 にまとめた。今回、合成目標化合物 5 種を設定したが、このうち GA004 及び GA024 の合成が難行し、合成ルートを変更し引き続き合成検討を行うこととした。

合成目標化合物 3 種については、屈折率及び熱安定性では市販品とほぼ同等であり、硬度の点で改善が認められたが、設定目標値に達成できなかった。

表 1-3 高屈折率性化合物の目標値

化合物番号	化合物		フィルム		
	屈折率	熱安定性	屈折率	鉛筆硬度	透明
2 官能の市販品	1.60	343°C		H	—
目標値	1.62	—	1.62	3H	—
OH005	1.61	350°C	1.62	2H	○ (目視)
OH008	1.58	319°C	1.60	2H	○ (目視)
OH004	1.56	337°C	1.58	2H	○ (目視)

2. 有機無機ハイブリッド組成物

今回新たに合成した高屈折率性化合物 (OH005, OH008, OH004) を用いて有機無機ハイブリッド組成物 (MH021, MH023, MH024) を調製し、それらの特性評価を行った。結果を表 1-4 に示した。

新たに合成した高屈折率化合物では屈折率、硬度の面で目標値が達成できなかったが、有機無機ハイブリッド組成物にすることにより、屈折率、鉛筆硬度及び表面抵抗値は、目標値を達成することができた。

表 1-4 有機無機ハイブリッド組成物の目標値

有機無機ハイブリッド		フィルム			
		屈折率	鉛筆硬度	電氣的抵抗性 (Ω/\square)	透明度
従来の技術		1.60	3H	—	—
目標値		1.65	4H	10^{10}	—
組成物番号	化合物番号				
MH021	OH005	1.65	4H	10^{11}	○ (目視)
MH023	OH008	1.64	4H	10^{11}	○ (目視)
MH024	OH004	1.64	4H	10^{10}	○ (目視)

1-4 当該研究開発の連絡窓口

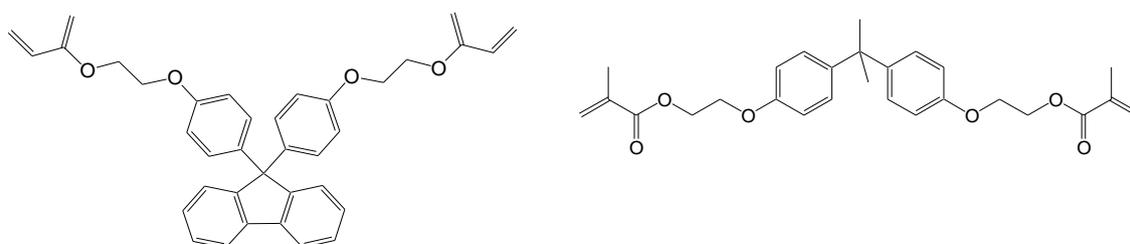
	事業管理者	再委託先
社名	国立大学法人 大阪大学	ケーエスエム（株）
所属	工学研究科 研究協力室 産学連携係	常務取締役 事業所長
氏名	福元 紘一	工藤 章
電話	06-6877-5111	078-302-3838
FAX	06-6879-7725	078-302-5531
E-mail	FUKUMOTO-KO@star.jim.osaka-u.ac.jp	k-akyland@globe.ocn.ne.jp

第2章 本論

2-1 高屈折率化合物の創製

ビスフェニルフルオレン誘導体は、図2-1に示すように主鎖のベンゼン環と側鎖のフルオレン環が3方向に直交するカルド構造と呼ばれる立体構造を有し、高屈折率、高耐熱性を示すと共に複屈折が少ない等優れた特性を有し、光学材料のマテリアルとして注目を集めている。

特に、液晶用フィルムへの応用を意図して2官能のビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート（BPEFA）（1）が開発されているが、この化合物は、表2-1に示す通りビスフェノールAタイプ・ジアクリレート（2）に比べて、屈折率が1.616と高く、複屈折アッベ数も22.7と小さい。また、ガラス転移温度は高く耐熱性が優れるという特性を有しているものの、フィルム強度は弱い。また、硬度はHB～Hクラスであり、高硬度化が求められている。



(1) BPEFA

(2) ビスフェノールAタイプ・ジアクリレート

図2-1 ビスフェニルフルオレン誘導体及び
ビスフェノールAタイプ・ジアクリレートの構造式

表2-1 フルオレンとビスフェノールAタイプの比較

特性		BPEFA (1)	ビスフェノールA ジアクリレート (2)
化合物の屈折率		1. 6 1 6	1. 5 3 8
硬化後	屈折率	1. 6 2 6	1. 5 6 2
	アッベ数	2 2. 7	3 7. 7
	T _g /°C	2 1 1	6 9. 7
	硬度	HB	2 H

液晶用フィルムとしては、高屈折率性のほか、フィルム強度、高硬度、耐熱性、透明度等が求められており、2官能のビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート（1）の特性を改良した高屈折率性と高硬度性を有する化合物の分子設計を行った。

2-1-1 多官能フルオレン化合物の合成

[目的]

- ① フルオレン化合物を4官能（アクリレート）化する。
- ② 4官能化による屈折率、耐熱性（分解温度）、フィルムの硬度、透明性の改善を確認する。

まず、2官能ビスフェニルフルオレンを高硬度化するために、図2-2に示した最も単純な多官能フルオレン化合物（OH005及びOH008）を合成目標化合物とした。

高屈折率化合物であるビスフェニルフルオレンを多官能化（アクリル基の導入）するために、種々の置換基を導入し多官能化を行うと、屈折率の低下が予測されるが、OH005及びOH008は、ビスフェニルフルオレンの基本骨格に4つのアクリル基を直接的に結合させ多官能化することにより、屈折率の低下を最小限に抑えた構造の化合物である。

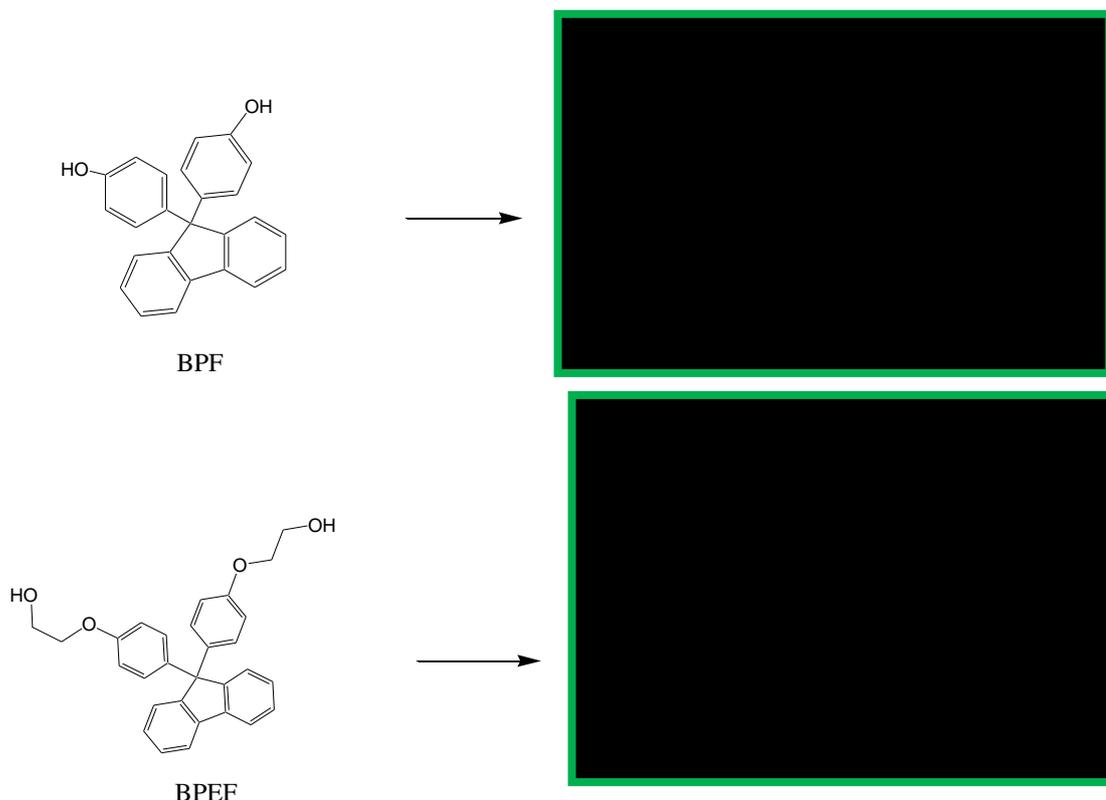


図2-2 目標化合物OH005及びOH008

[実験方法と結果]

BPFおよびBPEFと1, 1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート〔カレンズBEI、昭和電気(株)製〕の反応によりOH005及びOH008を合成した。

表2-2 OH005、OH008の合成結果

化合物No.	外観	収率/%	ジオール	モノエステル	ジエステル
OH005	淡黄色透明 粘稠性液体	100（理論値）	7.2%	34.8%	58.0%
OH008	淡黄色透明 粘稠性液体	100（理論値）	9.0%	41.5%	49.4%

合成したOH005およびOH008のHPLCを測定し、ジオール（フルオレン原料）／モノエステル（1付加体）／ジエステル（2付加体）の比率を求めた。（表2-2）

[まとめ]

合成された目標化合物OH005およびOH008について高屈折率化合物としての特性評価を行った。その結果を表2-3に示した。

OH005およびOH008は、屈折率は市販品とほぼ同等であったが、硬度は、市販品に比べて向上した。しかし、屈折率は、目標数値をわずかに下回った。

硬度の上昇については、更なる向上を目指して、有機無機ハイブリッド組成物の検討を行うこととした。

表2-3 高屈折率化合物（OH005、OH008）の特性評価

化合物番号	化合物		フィルム		
	屈折率	熱安定性	屈折率	鉛筆硬度	透明
2官能の市販品	1.60	343℃		H	—
目標値	1.62	—	1.62	3H	—
OH005	1.61	350℃	1.62	2H	○（目視）
OH008	1.58	319℃	1.60	2H	○（目視）

※ 熱安定性：DTA/TGA測定（島津製作所製 DTA-30型）で分解温度を測定した。

※ 製膜条件：高屈折率化合物100重量%に対し、5重量%の光重合開始剤（チバジャパン(株)製「ルガキ7184」）を添加し、メイヤーバーコーターにて、乾燥膜厚20μmになるように、ポリエチレンテレフタレート（東洋紡績(株)社製、コスモシャインA4100）に塗布し、100℃条件で1分間脱溶媒後、コンベア型UVラップ（(株)オーク製作所製、

「QRM-2288-Wc」にてメタルハライドランプを用いて紫外線（UV）を $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射して、硬化物を得た。

- ※ 屈折率：(株)アタゴ製 デジタルアッベ屈折計 DR-A1 を用いて、 25°C にて屈折率を測定した。
- ※ 硬度：三菱鉛筆 uni を用いて測定した。
- ※ 透明性：目視により確認した。

2-1-2 ビスフェニルフルオレンの側鎖に硫黄原子の導入

[目的]

- ① 原子屈折の大きい硫黄をフルオレン化合物へ導入する。
- ② フルオレン化合物を4官能（アクリレート）化する。

原子屈折値の小さい原子が低屈折率化、大きい原子が高屈折率化につながる。一般的に、表2-4の原子屈折の大きいものを数多く導入することにより、樹脂の屈折率の増大が期待される。¹⁾

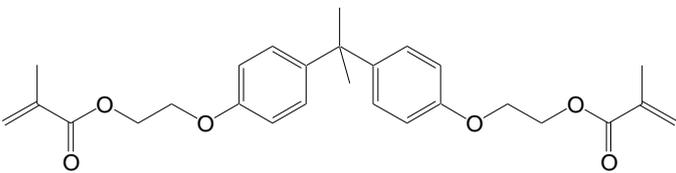
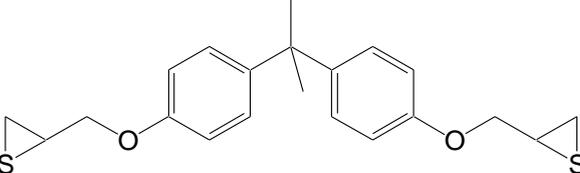
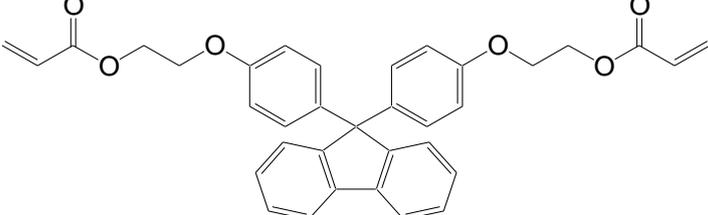
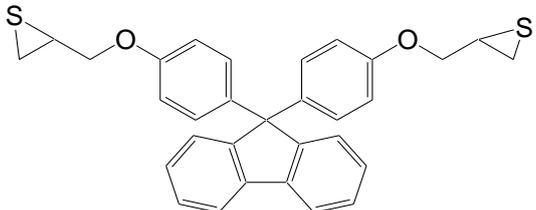
表2-4 化学結合と原子屈折

化学結合	原子屈折
C-H	1.100
C-F	1.200
O-H	1.525
C-O	1.643
C=C	1.733
C=O	2.211
C-C	2.418
C=C (環状共役)	3.101 (推定値)
C-C I	5.844
C-S	7.800

ビスフェニルフルオレン基本骨格に多官能化のために複数のアクリロイル基を導入することにより、屈折率の低下が予想される。そこで、分子設計にあたりビスフェニルフルオレン誘導体の屈折率をさらに増加するために表2-4のデータ分析・評価する事により有望視できる方法として ア) 環状共役基の導入。イ) 硫黄原子の導入の二つの手法により、高屈折性化合物の分子設計を行った。

C-S結合は原子屈折が大きいことから、レンズ用途などではチオウレタン系の材料が幾つか報告されており、高屈折率化の手段として良く知られている。また、表2-5のように、ビスフェノールA化合物及びビスフェニルフルオレン化合物においても、硫黄原子を導入し、基本骨格以上に屈折率が増加した事例もあることから、先ず硫黄原子を含む側鎖置換基を導入し、多官能化した化合物(OHOO4)(図2-3)を設計した。

表 2—5 基本骨格の側鎖に硫黄原子を含有する化合物の屈折率

化合物名	屈折率	
	硬化前	硬化後
	1.5432	—
	1.6136	1.6330
	1.6161	1.6235
	1.6592	1.6738

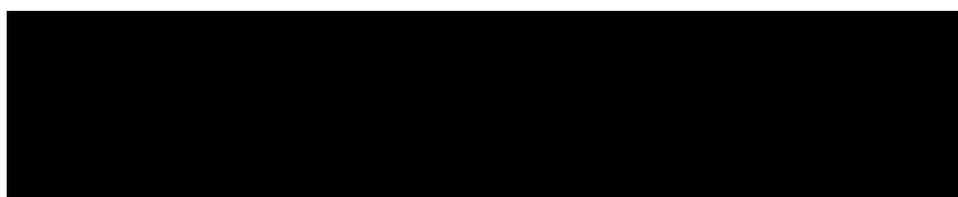


図 2—3 目標化合物OH—004

[実験方法と結果]

9, 9-ビス [4-(2-アクリロイルエトキシ) フェニル] フルオレン [BPEFA] と硫黄含有多官能化合物 1-チオグリセロールの反応にあたり、反応触媒の選定、触媒濃度の検討等を行い反応条件の最適化を行った後、中間体 (OH003) を合成した。また、OH003 とアクリル酸クロライドについて反応溶媒を検討した後、OH004 を合成した。

OH003 および OH004 の合成結果を表 2-6 に示した。

表 2-6 OH003、OH004 の合成結果

化合物 No.	外観	収率/%	純度/%
OH003	無色透明粘稠性液体	100 (理論値)	89.1
OH004	淡黄色透明粘稠性液体	20.8 以上	97.7

[まとめ]

合成された目標化合物 OH004 について高屈折率化合物としての特性評価を行った。その結果を表 2-7 に示した。

OH004 は、屈折率及び硬度は目標値を下回り、硫黄原子を側鎖に導入したが、期待した効果は発現しなかった。

本化合物は新規物質であることから、次項の有機無機ハイブリッド組成物で屈折率、硬度の改善を期待することとした。

表 2-7 高屈折率化合物 (OH004) の特性評価

化合物番号	化合物		フィルム		
	屈折率	熱安定性	屈折率	鉛筆硬度	透明性
2 官能の市販品	1.60	343°C		H	—
目標値	1.62	—	1.62	3H	—
OH004	1.56	337°C	1.58	2H	○ (目視)

※ 熱安定性：DTA/TGA 測定 (島津製作所製 DTA-30 型) で分解温度を測定した。

※ 製膜条件：高屈折率化合物 100 重量% に対し、5 重量% の光重合開始剤 (チバジャパン (株) 製「イルガキュア 184」) を添加し、メイヤーバーコーターにて、乾燥膜厚 20 μm になるように、ポリエチレンテレフタレート (東洋紡績 (株) 社製、コスモシャイン A4100) に塗布し、100°C 条件で 1 分間脱溶媒後、コンペア型 UV ランプ (株) オーク製作所製、「QRM-2288-Wc」) にてメタルハライドランプを用いて紫外線 (UV) を 1000mJ/cm² 照射して、硬化物を得た。

- ※ 屈折率：(株)アタゴ製 デジタルアッベ屈折計 DR-A1 を用いて、25°Cにて屈折率を測定した。
- ※ 硬度：三菱鉛筆 u n i を用いて測定した。
- ※ 透明性：目視により確認した。

2-1-3 ビスフェニルフルオレンに硫黄原子を含む縮合環の導入

[目的]

- ① 原子屈折の大きい硫黄および共役二重結合をフルオレン化合物へ導入する。
- ② フルオレン化合物を6官能（アクリレート）化する。

原子屈折の大きい硫黄および共役二重結合をフルオレン化合物へ導入し、フルオレン骨格のさらなる高屈折率化を図る。また、6官能化することによりさらなる高硬度化を検討した。

目標化合物の分子設計にあたり、屈折率は次式に示すように原子屈折を基に算出することができることから、表2-8に示した原子屈折に基づき化合物の理論的な屈折率の計算を試みた。

$$n_D = \left(\frac{1 + 2[R]_D / V}{1 - [R]_D / V} \right)^{1/2}$$

n_D = Na-D線での屈折率

$[R]_D$ = 分子屈折 = 原子屈折の総和

V = 分子容 = 分子量 / 密度

目標化合物であるフルオレン誘導体の直接的な計算は、計算ソフトが対応できなかったことから、フルオレン化合物の代わりにベンゼン骨格に硫黄及び共役二重結合を縮合したベンゾチアゾール体をモデル化合物として計算を行った。ベンゾチアゾール体の屈折率計算結果を表2-8に示す。出発原料アニリン(①)からベンゾチアゾール体の多官能化合物(⑥)までに得られる中間体を含めて屈折率を計算した結果、ベンゾチアゾール体の多官能化合物(⑥)は、1.9674と高値を示したことから、これに基づいてフルオレン化合物への展開し、目標化合物としてGA004(図2-4)を設計した。

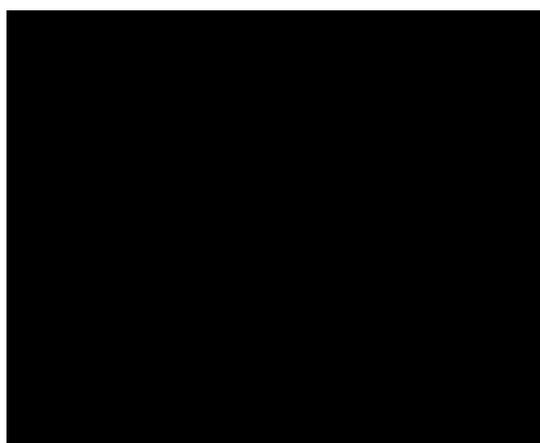
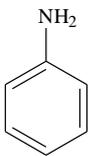
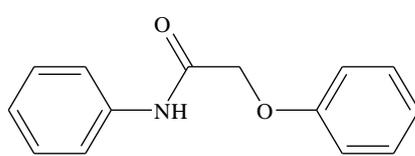
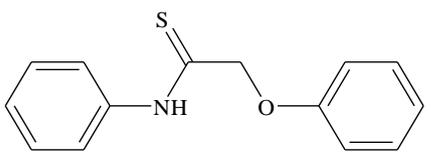
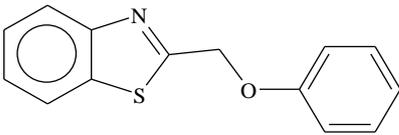
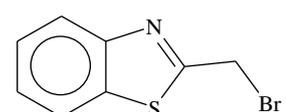
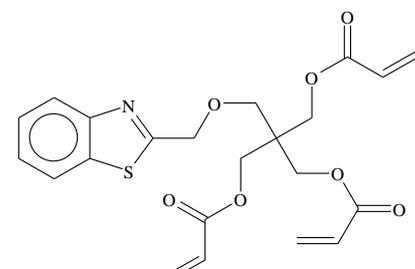


図2-4 目標化合物GA004

表 2-8 屈折率計算結果

<p>①</p>  <p>屈折率計算値 : 1.5014</p>	<p>②</p>  <p>屈折率計算値 : 1.6143</p>
<p>③</p>  <p>屈折率計算値 : 1.701</p>	<p>④</p>  <p>屈折率計算値 : 1.9251</p>
<p>⑤</p>  <p>屈折率計算値 : 1.9033</p>	<p>⑥</p>  <p>屈折率計算値 : 1.9674</p>

またさらに、硫黄原子を含む縮合環としてGA004のほか縮合環に多官能基が直結するGA024を目標化合物(図2-5)に加えた。

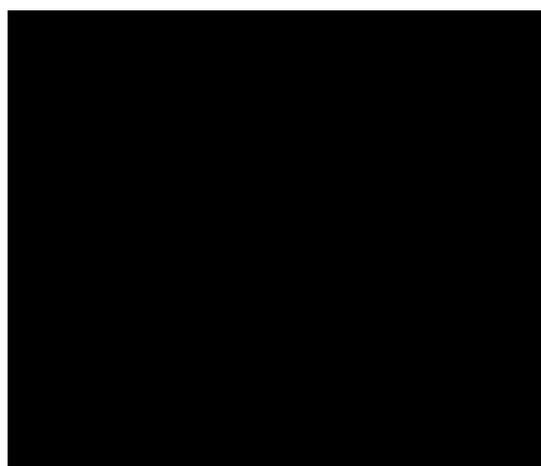


図 2-5 目標化合物GA024

[実験方法と結果]

(1) 目標化合物・GA004の合成

9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(APF)にフェノキシアセチルクロライド(PAC)を付加させ(GA009)、続いてアミド結合をチオアミド化させ(GA010)を得た。しかしながら、次の酸化反応による分子内環化反応が進まず、環化反応条件について、フェリシアン化カリウム、無水塩化鉄(Ⅲ)、金属触媒を用いて種々検討を行ったが、目的物GA004は未完成となった。

(2) 目標化合物2 : GA024の合成

9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(APF)と二硫化炭素を反応させチアゾール環を形成する(GA022)。次いで、塩化スルフリルによりチオールを塩素に変換する(GA023)。最後に、エーテル合成反応により6官能化する(GA024)ルートで合成を進めたが、目的物GA024の合成についても未完成となった。

[まとめ]

(1) 目標化合物GA004

GA009, GA010, GA011を経てGA004への合成ルートを検討した。中間体GA009およびGA010までは、収率良く安定的に合成できることを確認した。

しかしながら、GA011の合成において閉環反応の反応率が低く、種々の酸化剤、金属触媒等について検討したが、閉環体(GA010)が単離できず、目標化合物の合成は未完成となった。今後GA011について、さらに収率上昇のために引き続き検討を進めることとした。

(2) 目標化合物GA024

GA004の合成が順調に進まなかったことから、途中、GA024を目標化合物として合成を進めたが、本化合物についても合成が順調にいかず、未完成となった。また、別法として遷移金属触媒を用いる手法等も検討したが、目標化合物は得られなかった。

以上の通り、硫黄原子を含む縮合環に係る分子設計に基づき合成検討を行ったが、GA004及びGA024は、目標化合物の合成に到らなかったことから有機無機ハイブリッドへの展開には進行できなかった。

2-2 有機無機ハイブリッド組成物の処方設計

有機無機ハイブリッドとは、有機物質と無機物質を分子レベルで複合化した材料であり、有機、無機の性質を単に足し合わせた効果だけでなく、単独の物質では得られない物性、機能を発現するものである。本研究では、硬化物のさらなる特性を求め、有機系材料のもつ硬化性、透明性などの特性と、無機系材料のもつ高屈折性、導電性などの特性を併せ持つ、感光性基内包型有機無機ハイブリッド材料の開発を行う。

具体的には、上述した高屈折率化合物に重合性基含有アルコキシシランと無機酸化物を組み合わせる。感光性基の光重合とアルコキシ基の脱水縮合の両方の反応により、架橋密度の高いネットワーク形成が可能となり、硬化物の高硬度化を行う。(図2-6)

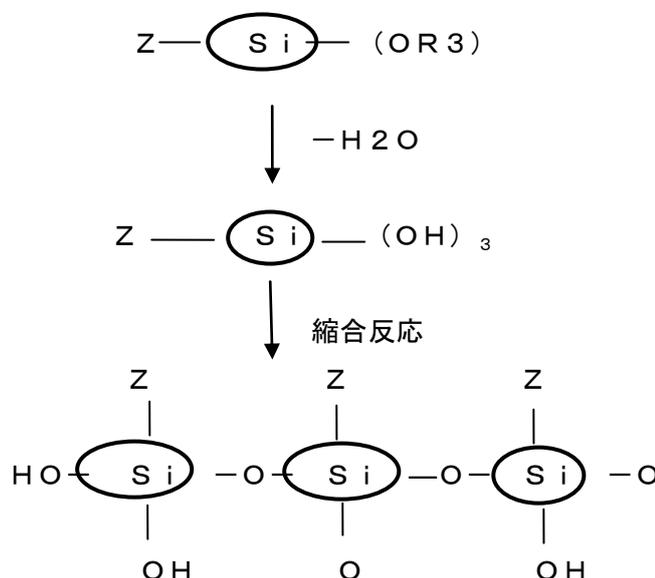
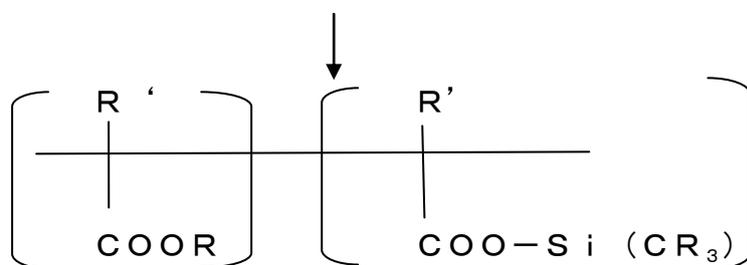


図2-6 高屈折化合物の感光性基とアルコキシシランの重合性基の反応

また、重合性基含有アルコキシシランを使うことにより、脱水縮合による発生したシラノール残基と無機酸化物表面の水酸基が効果的に水素結合することにより、凝集が抑え

られ、有機無機ハイブリッド化を実現すると考えられる(図-2-7)。

UV 硬化樹脂に重合性基含有アルコキシシランと無機酸化物の組み合わせは、たとえば G. Schotiner²⁾、S. Zhou³⁾ などにより報告されている。

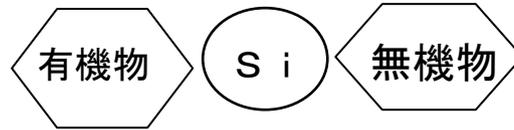


図 2-7 アルコキシシラン作用イメージ

一般的な有機ポリマーの屈折率が 1.3~1.7 の範囲であるのに比べて、表-1 に示す無機材料の屈折率は幅広い範囲の物質があることがわかる。金属酸化物の電子密度は大きく、したがってその分子屈折は極めて大きいため、有機ポリマーに比べ高い屈折率を示すと考えられる。具体的には、上述したビスフェノールフルオレン化合物の屈折率 1.62 より高い金属酸化物、たとえば酸化スズや酸化ジルコニウムを用いることにより、さらなる硬化物の高屈折化を行う。(表 2-9) また、ドーピングにより導電性を有した金属酸化物を得ることもできる。導電性とは、電気を通すことであり、電気の移動は主に電子が移動することによって行われる。また、ドーピングとは結晶の物性を変化させるために少量の不純物を添加することであり、たとえば AT0 (アンチモンドープ酸化スズ)、IT0 (インジウムドープ酸化スズ) やリン酸ドープ酸化スズを用い、硬化物の導電化を行う。IT0 ナノ粒子を使った導電性ハイブリッド材としては、たとえば Yin⁴⁾ によって報告されている。

表 2-9 各種無機材料の屈折率⁵⁾

無機材料	屈折率
MgF ₂	1.38
SiO ₂	1.46
Al ₂ O ₃	1.62
Sb ₂ O ₅	1.70
Y ₂ O ₃	1.82
SnO ₂	1.9
La ₂ O ₃	1.95
In ₂ O ₃	2.0
ZrO ₂	2.1
CeO ₂	2.2
TiO ₃	2.2~2.7

新たに合成した高屈折率化合物と上述の種々材料を用いて有機無機ハイブリッド組成物の研究を進めた。

2-2-2 新たに合成した高屈折率化合物の有機無機ハイブリッド組成物の調製と物性評価

【目的】

今回新たに合成した新規高屈折率化合物（OH004、OH005、OH008）を用いて有機ハイブリッド組成物を作製し、表示装置用コーティング剤としての評価を行い、目標値への適合性を調べる。

【実験方法及び結果】

モデル高屈折率化合物を用いた有機無機ハイブリッド組成物の基本処方設計の検討で、MH016の配合処方に基づき新規高屈折率化合物（OH004、OH005及びOH008）の有機無機ハイブリッド組成物を調製し、硬化膜の評価を行った。その結果を表2-11に示した。

表2-11 新規高屈折率化合物の有機無機ハイブリッド組成物の評価

	MH001 対照	MH018	MH019	MH020	MH016 対照	MH021	MH022	MH023
	高屈折率化合物				有機無機ハイブリッド			
	100				70			
		100				70		
			100				70	
				100				70
					50 (15)	50 (15)	50 (15)	50 (15)
					75 (15)	75 (15)	75 (15)	75 (15)
					2	2	2	2
					30	30	30	30
	5	5	5	5	5	5	5	5
	MEK 100	1,4-ジオキサン 400		MEK 100	MEK 100	1,4-ジオキサン 400		MEK 100
外観	○	○	○	○	○	○	○	○
屈折率	1.62	1.61	1.60	1.58	1.65	1.65	1.64	1.64
硬度	HB	2H	2H	2H	3H	4H	4H	4H
表面抵抗値(Ω/□)	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹⁰

※ 評価方法及び判定は表2-25脚注参照

【まとめ】

新たに合成した高屈折率化合物と有機無機ハイブリッド組成物の硬化膜特性を比較すると、屈折率、硬度ともに上昇した。また、表面抵抗値も低下し伝導性の改善が認められた。

第3章 全体統括

3-1 成果総括

(1) 高屈折率性化合物の創製

高屈折率性化合物の合成目標化合物について目標値への達成度を評価し、その結果を表3-1にまとめた。今回合成目標化合物5種を設定したが、このうちGA004及びGA024の合成が難行し、合成ルートを変更し引き続き合成検討を行うこととした。

合成目標化合物3種については、屈折率及び熱安定性では市販品とほぼ同等であり、硬度の点で改善が認められたが、設定目標値に達成できなかった。今後、GA004またはGA024を合成しその特性値の達成度を評価する。

表3-1 高屈折率性化合物の目標値

化合物番号	化合物		フィルム		
	屈折率	熱安定性	屈折率	鉛筆硬度	透明性
2官能の市販品	1.60	343°C		H	—
目標値	1.62	—	1.62	3H	—
OH005	1.61	350°C	1.62	2H	○(目視)
OH008	1.58	319°C	1.60	2H	○(目視)
OH004	1.56	337°C	1.58	2H	○(目視)

(2) 有機無機ハイブリッド組成物

今回新たに合成した高屈折率性化合物を用いて有機無機ハイブリッド組成物を調製し、硬化膜を作製し、その特性評価を行った結果を表3-2に示した。

上記(1)の高屈折率化合物の開発においては、既存物より特性が向上したものの、屈折率、硬度の面で目標値が達成できなかったが、有機無機ハイブリッド組成物にすることにより、屈折率、鉛筆硬度及び表面抵抗値のいずれにおいても最終目標値あるいはそれ以上の性能を達成する事ができた。

(3) 総括

本研究の第1段階である高屈折率化合物の創成においては、完全には目標値を達成できなかった。しかしながら、本研究の第2段階において、この基材を用いて有機無機ハイブリッド組成物を調製する事により、基材の性能不足を十分に補って、硬化膜として最終目標値を達成することができた。

表 3-2 有機無機ハイブリッド組成物の目標値

有機無機ハイブリッド		フィルム			
		屈折率	鉛筆硬度	電氣的抵抗性 (Ω/\square)	透明性
従来の技術		1.60	3H	—	—
目標値		1.65	4H	10^{10}	—
組成物番号	化合物番号				
MH021	OH005	1.65	4H	10^{11}	○(目視)
MH022	OH008	1.64	4H	10^{11}	○(目視)
MH023	OH004	1.64	4H	10^{10}	○(目視)

3-2 本研究開発の成果をふまえた事業化の取り組み

新たに合成した高屈折率化合物並びにその有機無機ハイブリッド組成物について、表示装置用コーティング剤としての要求される特性である①高屈折率、②高硬度、③機能性付与（帯電防止性能）の各項目に於いて目標水準に適合する事が出来た。しかし、更に屈折率の高い材料合成の可能性を残しており、その中でGA004、GA024が示すと考えられる物性が大いに期待される所であり、GA004、GA024の早期合成法確立を引き続き実施する。また、有機無機ハイブリッド組成物は、配合する材料により用途に応じた機能特性を付与することができるので今後の開発において要求されるフィルム特性に応じた組成物の改良も必要となろう。

有機無機ハイブリッド組成物の用途展開として、先ずは当研究の主目的である、「プリズムシート」に適用可能であると判断され、さらには昨今その省電力、経済性で市場規模が拡大しているLED液晶テレビに用いられる、「導光板用反射ドット材料」にも即応用可能と考えられる。いずれも表示装置の省電力化を達成しうる用途で有り、今回の開発材料を応用する事により、エネルギーコスト、プロセスコストの大幅な低減につながる事は必至である。別用途として、当製品の特性を生かし、新世代記録媒体（ホログラムディスク）、光源（LED封止用）、光デバイス（レンズ）等にも展開可能であり、上市を行う事により、新たな用途発掘に繋がる可能性が期待される。

今回の研究成果の事業化するにあたり、今後、次の3点を行う事が必要となる。

- ～2010/9月 : MHシリーズ合成に係わる反応工程の合理化による合成時間短縮及び量産化へ向けた実機製造方法の検討。
GA004、GA024の合成法確立
- ～2011/3月 : MHシリーズ量産方法確立
GAシリーズ合成確立及びハイブリッド化、実機製法確立

ユーザー評価開始（ディーアイシー株）
2011/4月～ ： フルオレン系材料での商権確立
フルオレン系材料以外での新規高屈折化合物の創製開始

今回の研究成果で、我々が目指す方向性はユーザーの求めるものに合致することを確信している。

プリズムシートの製品化にはディーアイシー株等のユーザーと重点的に取り組み、新製品上市を達成する。最終的にはダウンサイジング、低電力化、低コスト化を達成する事により、日本に於ける表示装置製造の競争力向上を達成したい。

[引用文献]

- 1) 北村恭司・粉 靖博・岡田慎也 *OMRON TECHNICS*, Vol. 41, No. 4 (2001)
- 2) G. Schotiner, K. Rose, U. Posset, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 27, 71. (2003)
- 3) S. Zhou et al. *Macromol. Chem. Phys.* 209(11), 1170-1181 (2008)
- 4) Y. Yin, S. Zohu, G. Gu, L. Wu, *J. Mater. Sci.*, 42, 5959-5963 (2007)
- 5) 反射防止膜の特性と最適設計・膜作成技術、技術情報協会 (2001)

[専門用語]

① プリズムシート

レンズシート的一种で、正面方向の輝度を向上させるために、バックライトの導光板の上面に設置されるシートである。

② ハードコート剤

主にプラスチック材料（フィルム、シート等）の表面に塗布し、外部からの物理的衝撃に対して基材を保護する目的で使用。一般的には鉛筆硬度にて数値化される。

③ 帯電防止性

プラスチックは物理的摩擦により、静電気を帯電し、その電気的作用にて埃やチリを表面に付着させる。この現象に対して、特に精密度、クリーン度を求められる電子材料分野では歩留まり向上の為、帯電防止の処理を行う。

④ 感光性基

紫外線や電子線に対して反応し、ラジカルを発生させ、反応を進行させるもの。

主にはアクリロイロ基が有る。

⑤ 有機無機ハイブリッド

通常コーティング剤は、有機物質で構成されている。一方で無機物質にはその構造上から特殊な効果を提示する材料があり、双方の利点を露呈させる為、有機物の分子構造内に無機物を内包させるなどの反応を行い、作成した材料。

「この報告書には、委託業務の成果として、産業財産権等の対象となる技術情報(未出願または未公開の産業財産権または未公開論文)、ノウハウ等の秘匿情報が含まれているので、通例の取り扱いにおいて非公開とする。ただし、行政機関の保有する情報の公開に対する法律(平成11年法律第42号)に基づく情報開示請求の対象の文書となります。」