

シクロオレフィンポリマーの開発と実用化

日本ゼオン株式会社 総合開発センター 小原禎二

【はじめに】 オプトエレクトロニクス技術では、情報の記録・再生・表示・伝送など多くの用途で、光学レンズ、プリズム、光ディスク、光学フィルム、光ファイバーなど多くの光学部品が使用されている。これらの光学部品にはガラスや透明プラスチックが利用されており、プラスチックはその成形加工性の良さや量産性を生かして多くの工業製品に使用されている¹⁻⁴⁾。光学プラスチックとして従来、アクリル樹脂 (PMMA)、ポリカーボネート(PC)などが代表的であったが、近年、光学プラスチックにはオプトエレクトロニクスの技術革新に対応した高性能化が要求されるようになり、光学材料用に開発されたシクロオレフィンポリマー(COPと略記す)が広く使用されるようになってきた。

【シクロオレフィンポリマー】 光学用プラスチックには基本的特性として、(1)透明性に優れる、(2)複屈折が小さい、(3)耐熱性に優れる、(4)吸湿性が低い、(5)精密成形性に優れるなどの特性が要求される。これらの特性を付与するためのポリマー設計の基本的考え方を図1に示す。

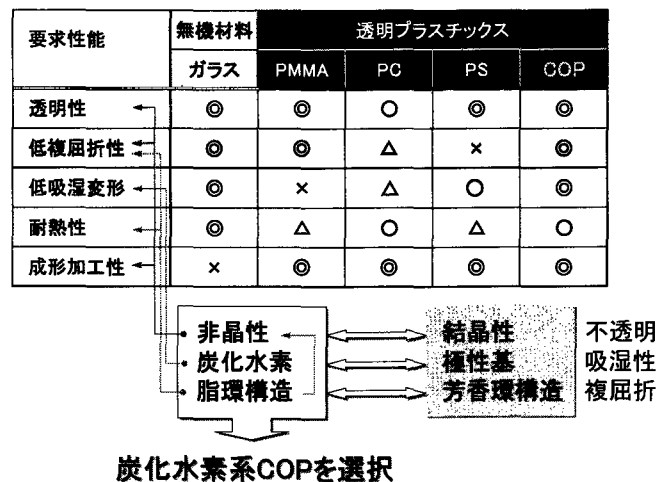


図1 光学プラスチックの要求特性とポリマー設計

透明性、低複屈折性、精密成形性を発現するために光学用ポリマーは非晶性であることが好ましい。結晶性ポリマーは結晶部で光散乱するため透明性が劣り、光学的異方性も大きいために複屈折が大きく、溶融成形後に結晶化による成形品の歪みも生じ易い。光学レンズなどの精密光学部品では、吸湿性が高いと高温高湿環境で吸湿によりレンズ収差などの光学特性が変化するため、低吸湿性が要求される。また、光学用プラスチックは光学機器内の高温下で使用されることが多いため耐熱性が高いことも要求される。これらの光学用プラスチックへの要求特性を満たすものとして、シクロオレフィンモノマーとして合成される脂環構造を有する非晶性のCOPが開発されてきた⁵⁻⁸⁾。

各種COPの合成例を図2に示す。これらの中で、反応性の高いノルボルネン類をモノマーに使用した、ノルボルネン類と α -オレフィンとの付加共重合体:(1)、ノルボルネン類の水素化開環メタセシス

Development and Application of the Cycloolefin Polymer, Teiji Kohara
 (Research & Development Center, Zeon Corporation, 1-2-1, Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa 210-9507) TEL +81-44-276-3797, E-mail: T.kohara@zeon.co.jp

能が実現されている。開発コンセプトで重視した低吸湿性では、他のプラスチック材料と際立った特長を示すものとなっている。

表2 開環メタセシス重合型 COP の代表的グレードの特性

物 性	単 位	ZEONEX [®]	PC	PMMA
		480R	光学グレード*	
全光線透過率(3mm厚)	%	92	90	93
屈折率 n_d	—	1.53	1.59	1.49
光弾性係数	$\text{cm}^2\text{dyn}^{-1}$	6×10^{-13}	72×10^{-13}	6×10^{-13}
飽和 吸水率(50°C)	%	0.01	0.35	1.6
ガラス転移温度	°C	138	145	105

図3に非晶性プラスチックと結晶性プラスチックの吸湿性と耐熱性の関係を示す。従来のプラスチックでは吸水性が非常に小さく且つ耐熱性が高い(熱変形温度 $>100^\circ\text{C}$)材料は見当たらず、低吸湿性と耐熱性を意図して開発された COP は、この従来プラスチックに無い新領域にポジショニングされる新規なプラスチック材料となった。

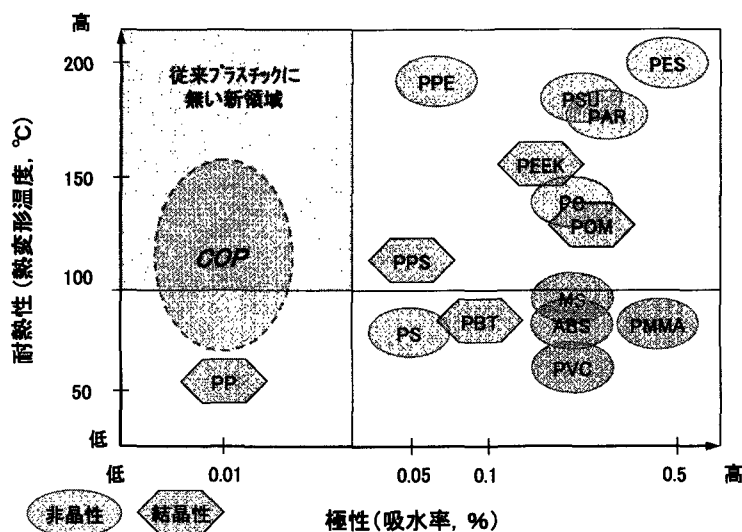


図3 非晶性ポリマーの未開拓領域

低吸湿性は光学用プラスチックにとって非常に重要な特性である。図4に ZEONEX[®]と PMMA の 3mm 厚試験片の吸湿による屈折率の経時変化の様子を示す。また、図4での試験片の屈折率 n_d と吸水率の経時変化の値を図5に示した。試験中の温度によるアニール効果の影響を無くすため、試験片

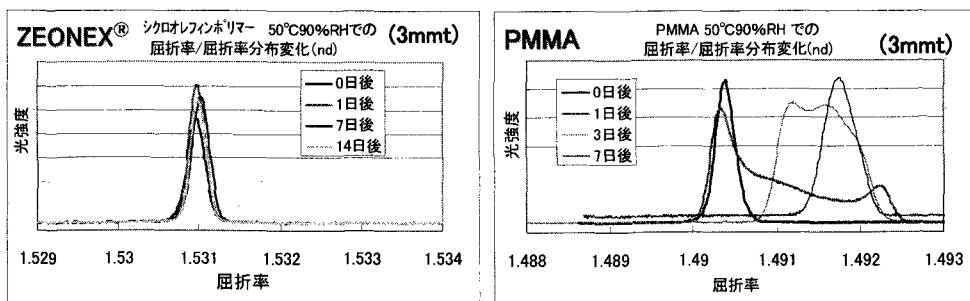


図4 吸湿による光学プラスチックの屈折率変化

環境: 50°C, 90%RH; 屈折率: $n_d(25^\circ\text{C})$; 測定機: KPR-200(カルニュー光学工業社製)

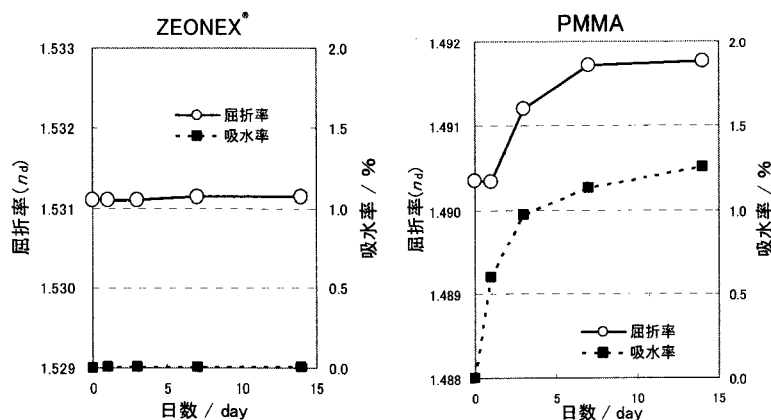


図5 光学プラスチックの吸湿による屈折率変化

環境条件:50°C, 90%RH, 試験片:3mm厚

を試験前にポリマーのガラス転移温度-15°Cで24時間アニール処理して使用した。屈折率 n_d は図4中のピークトップの値として読み取ることができる。ZEONEX[®]は高温高湿下でもシャープな屈折率幅を維持し、屈折率の変動が殆ど無く、光学プラスチックとして安定した屈折率を保つことが示された。一方、PMMAは試験開始後、吸水率上昇に連動して、1~3日でブロードなピークになり、その後約1週間で一定の高屈折率へと収束していくことが示された。このことから、吸湿は非常にゆっくり試験片内部へ浸透し、それにより試験初期は成形品表面付近が吸湿して屈折率が高くなり、その後水分が内部へ均一に浸透するにつれて全体の屈折率が高屈折率側に収束していくものと推測された。また、この現象は低湿度下で乾燥すると可逆的な変化をすることも確認された。光学プラスチックへの吸湿の影響は、形状変化に加えて、屈折率変化や屈折率幅も大きく変わることが示された。

【COPの応用】 当社COP(製品名:ZEONEX[®], ZEONOR[®])は、優れた透明性、低複屈折性、耐熱性、低吸湿性、精密成形性、低不純物量、低吸着性、高防湿性、などを活かして、光学レンズ、プリズム、光学ミラー、液晶ディスプレイ(LCD)用光学フィルムや導光板、血液分析用光学セルなどの光学用材料として広く使用されるようになった。ZEONEX[®]製光学レンズの特長は、耐熱性と低吸湿性に優れるため、高温高湿環境下でも収差が変化し難く、高い信頼性が得られることである。この特長を活かして、レーザープリンター用fθレンズ、光ディスク用ピックアップレンズやコリメートレンズ、カメラ付き携帯電話の撮像レンズ、液晶プロジェクター用投影レンズなどに使用されている。

光学レンズ用途: 光学部品への吸湿の影響は、光学レンズの収差の変化にも現れる。光学レンズ

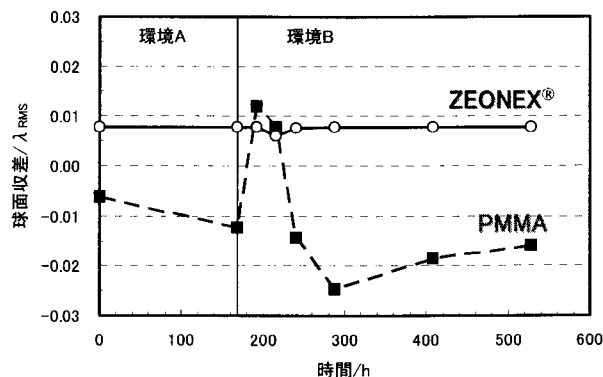


図6 光学レンズ球面収差の経時変化(高温・高湿保存後)

環境A:60°C, 90%RH, 168h. 環境B:25°C, 50%RH.

を高温高湿環境下に保存した後、常温常湿に戻したときのレンズの収差の経時変化の様子を図6に示す。吸湿性の大きいPMMA製レンズでは球面収差が大きく変化し、常温常湿に戻した後2週間経過しても吸湿前の状態には戻っていない。これに対して、ZEONEX[®]製レンズでは、高温高湿環境から取出した直後からほとんど収差が変化せず信頼性の高いことが示されている。

光学フィルム用途： COP製の光学フィルム(ゼオノアフィルム[®])の特徴は、①透明性が高い、②光学的に等方性である、③光弾性が小さい、④複屈折の波長分散が小さい、⑤吸水率が非常に小さく寸法安定性に優れる、⑥延伸によりLCD用位相差フィルムに対応できる複屈折を発現できる、などがある。ZEONOR[®]では、従来困難とされていた溶融押出し法により光学フィルムを生産し、高レベルの光学特性、厚み精度、低異物などの特長によりLCD用光学フィルムとして使用されている。工業用フィルムの多くは低コストで生産性に優れた溶融押出し法やインフレーション法で製造されているが、光学フィルムでは複屈折、ダイライン、厚みムラなどの要求レベルが厳しいため溶液キャスト法が一般的であった。しかし、溶液キャスト法は生産性が低いことが難点である。ゼオノアフィルム[®]では、ポリマー設計技術、フィルム成形技術を駆使してこのような課題を解決し、溶融押出し法により工業化を達成した。

その他の用途： 当社 COP は透明性、低吸湿性、耐熱性などのほか、低吸着性、低透湿度、低残留金属量、GHz帯の高周波領域での低誘電率、低 $\tan \delta$ 、低脱ガス成分などの特長も生かして、医療用途、輸液バッグ用フィルム、シリコンウェハー容器、高周波コネクタ、携帯電話アンテナ基板などへも用途展開が広がっている。

【おわりに】 新規なプラスチックの開発は、狙いの用途および要求品質を明確にして開発が進められる。光学用プラスチックとして開発された COP は、透明性、低複屈折性、耐熱性、低吸湿性などのバランスの取れた特性を付与することにより、光学レンズや光学フィルムなどに広く使われるようになってきた。技術進展の著しいオプトエレクトロニクス技術では、プラスチック材料に絶えず新たな高機能化が要求されており、それらに合わせた更なる機能性を付与した新たな光学用プラスチックが開発されてゆくことが期待される。

【文献】

1. 井出文雄:工業材料, 50(10),86 (2003)
2. 高分子学会編:オプティカルポリマー材料の開発・応用技術, エヌ・ティー・エス(2003)
3. 井出文雄:光時代の透明材料, シーエムシー (2004)
4. 魚津吉弘:工業材料, 53(7), 22 (2005)
5. 小原禎二:高分子, 50, 787 (2001); 高分子, 53, 429 (2004)
6. 広瀬敏行:オレフィン系, スチレン系樹脂の高機能化/改質技術,技術情報協会, p.263 (2000)
7. 篠原弘信, 次世代高分子設計, アイ・ピー・シー, p235, (2000)
8. 名取至:高分子論文集, 60, 121(2003)