

# シリコンの光学材料への応用

ダウ・東レ(株) 研究開発部門

伊藤 真樹

## Silicones for optical materials

Maki Itoh

*Resins, Coatings, and Adhesives Product Development, Dow Silicones*

### 1. はじめに

シリコンすなわちポリシロキサンにはD単位  $[R_2SiO_{2/2}]$  からなる直鎖高分子を主成分とするシリコンオイル（末端はM単位  $[R_3SiO_{1/2}]$ ）、ゴムと、T  $[RSiO_{3/2}]$  およびQ単位  $[SiO_{4/2}]$  を主たる成分とするネットワークポリマーであるシリコンレジジン<sup>1)</sup>がある。これらは、直鎖高分子をオイルとして使用する以外は、残留させてあるシラノールの縮合、ヒドロシリル化などにより架橋（硬化）させて塗膜やシートなどとなる。直鎖高分子の特性には平均分子量と分子量分布が重要なパラメーターであるが、シリコンレジジンではそれに加えて一個一個の分子の形状が特性に反映されると考えられる<sup>2)</sup>。シリコンの研究開発は、1930年代に、

Kippingの研究を土台に Corning Glass Works と General Electric により始まった。Corning Glass では、プラスチックより強靱で耐熱性が高く、ガラスより柔軟性がある有機無機ハイブリッド材料の開発を目指して有機化学者 Hyde を雇い、電気絶縁用途のシリコンレジジンの開発を始めた。これにより、1943年に Dow Corning（現 Dow Silicones）が設立され、シリコンの商業化が始まり、続いて1947年には General Electric、日本では東芝と信越化学工業が1953年に商業生産を開始した<sup>3)4)</sup>。シリコンはSi-O結合の結合エネルギーがC-Cのそれより高く、また工業製品の多くを占めるポリジメチルシロキサンではメチル基に覆われているため、耐熱性、耐候性、電気絶縁性等に優れていることはよく知られている。ここでは最近注目されている光学材料としてのシリコンについて紹介したい。

〒 299-0108

千葉県市原市千種海岸 2-2

TEL 0436-21-3301

FAX 0436-21-7617

E-mail : makiitoh@dow.com

## 2. 光学材料としてのシリコン：レンズ材料とオプティカルボンディング

シリコンは透明性が高く、光学材料として有用である。レンズとして用いる場合、比較的 low 粘度の組成であるため、複雑な形状の鋳型での成型が可能である。ポリメチルメタクリレート (PMMA) 等と異なり硬化系であり、硬化・成形される温度で鋳型から取り外すことができるのでプロセス効率も高い。また、硬化収縮が少ないので成型時の内部応力の蓄積も少なく、極性基による分子配列もないので光学的等方性に優れる。もちろん耐熱性に優れ、高い結合エネルギーに加えて紫外領域での光吸収が少ないので、図1に示すようにポリカーボネート (PC) や PMMA に比べて耐熱性が高いだけでなく紫外線による着色も少ない<sup>5)</sup>。

PC の屈折率は 1.59 程度、PMMA では 1.49 程度であるが、メチルシリコンは 1.41 程度である。しかし、メチル基に次いで代表的な置換基であるフェニル基を導入すると、図2に示すように実用的な範囲で屈折率を 1.55 くらいまで変化させることができる。光は屈折率が高い媒体から低い媒体に入るとき、入射角より屈折角の方が大きくなるため、入射角が臨界角より大きくなると光は高屈折率媒体から出ていけなくなる。このため、照明において高屈折率の光源から屈折率 1.0 の空気に出ていくまでの光取り出し効率はレンズのような光学材料の屈折率によって制御することができる。またディスプ

シリコン PC PMMA

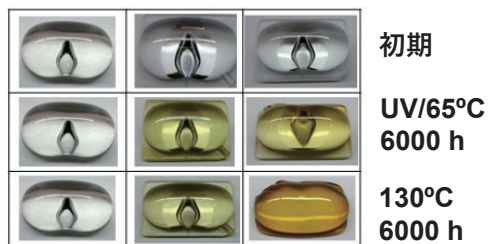


図1 加熱および UV 照射によるレンズ材料の変色・変形

レイにおいてオプティカルボンディングとして使用される場合、たとえば図3に示すように液晶モジュールとカバーガラスの間の空気層を埋めることにより、界面での屈折率差を少なくして視認性を改善することができる。シリコンが図2に示す範囲で屈折率を変化させることができることは、このような光学用途において適切な屈折率の材料を提供できることになる。

オプティカルボンディング材料としては OCR (optically clear resin), OCA (optically clear adhesive) などがある。OCR は液状シリコンを基材上で硬化させるため、段差があったり厚みが一定でないギャップを埋めることができる。シリコン OCR は低温・室温硬化、UV 硬化、またはこれらの組み合わせで硬化できるが、硬化収縮が小さいため、ムラや剥離の問題を抑えることができる。OCA は光学グレードの感圧接着剤 (pressure sensitive adhesive, PSA) である。PSA はすでに硬化された固体接着剤フィルムで、硬化のために温度をかける必要がなく、厚みが均一であるなどの

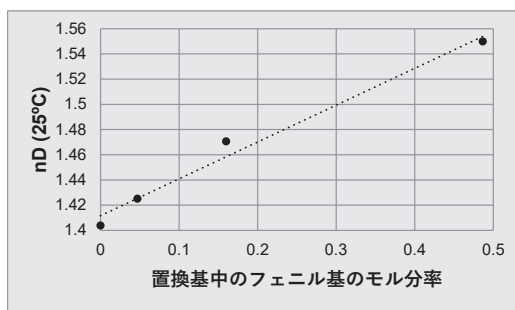


図2 メチルおよびフェニル置換基中のフェニル基の量に対するシリコンの屈折率

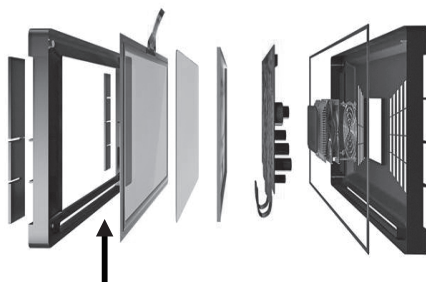


図3 ディスプレイ分解図の例

特徴がある。直鎖ポリシロキサンとレジンの組み合わせにより、被着体に濡れていくための損失弾性成分と、剥離に抵抗する凝集力のバランスを持たせる設計をしている<sup>6)</sup>。従来のPSAは粘着特性中心であったが、シリコーンOCAではディスプレイ用途に求められる機械物性と粘着力の幅広い組み合わせを可能にしている<sup>7)</sup>。表1に例を示す。従来のPSAでは、粘着力を増大させるとTgも増大する関係性があったが、Aに対してBは高い粘着力を保ったままでTgまたは低温での弾性率を下げるという、相反すると考えられた特性のある範囲で克服しており、CやDでは低温でも低い弾性率の材料が設計されている。また、アクリル材料との比較でわかるように、ポリジメチルシロキサンのTgが-120°C程度であるため、PSAとしてのTg以下でも弾性率は低い。加熱や紫外線の露光による着色は有機材料より低く、シリコーンPSAに比べてOCAではさらにそれらの特性を改善している。

表1 シリコーンOCAの物性例

OCA	Tg (°C)	G' /-20°C (MPa)	G' /25°C (MPa)	粘着力 (gf/inch) <sup>a</sup>
シリコーンA	52	19	2.2	2200
シリコーンB	18	5.2	0.064	2300
シリコーンC	-11	0.52	0.040	1500
シリコーンD	-49	0.061	0.047	800
アクリル	-7	73	0.093	1700

a. PMMA 基材

### 3. おわりに

以上のように、光学材料としてのシリコーンは、レンズ材料、OCR、OCAそれぞれにおいて種々の特徴的な特性を示した。これらは従来の耐熱性、耐光性ということでは必ずしもないものであり、シリコーンの新たな一面として今後の情報社会における更なる利用が期待される。

#### 参考文献

- 1) R. H. Baney, M. Itoh, et al., Chem. Rev., 95, 1995, 1409.
- 2) M. Itoh et al., Int. J. Polym. Sci., 2012, ID 526795.
- 3) E. L. Warrick, "Forty Years of Firsts", McGraw-Hill, New York, 1990.
- 4) 鹿目彰「シリコーン樹脂」, 工業調査会, 東京, 1971.
- 5) F. De Buyl et al., ケイ素化学協会誌, 31, 2014, 23.
- 6) 津田, 須藤, 水野, 伊藤, コンバーテック, 2018, 542 (46), 86.
- 7) M. Itoh et al., 12th International Workshop on Silicon-Based Polymers, July 21-25, 2019, Kiryu.