

# ガラスクロス強化透明フィルム

## Glass-Cloth Reinforced Transparent Film

岸本 広次\* ・ 松下 幸生\* ・ 橋本 眞治\*  
Hirotsugu Kishimoto Yukio Matsushita Shinji Hashimoto

ガラスクロスとエポキシ樹脂を複合化した透明の有機無機複合フィルムを開発した。このフィルムは一般的な透明プラスチックフィルムと比較して耐熱性が高いことと温度や湿度に対する寸法安定性が高いことが特徴である。エポキシ樹脂の光学物性とガラスの光学物性を近づけることで高い透明性を有するフィルムを作製することができ、エポキシ樹脂の一部をシアネートエステル樹脂に置き換えることで無色透明を維持しながら高い耐熱性を得ている。また、この材料のディスプレイ用基材への応用を検討中である。フィルムの表面にラミネート転写工法で数 $\mu\text{m}$ のエポキシ樹脂層を形成することで平滑化することができ、さらに $\text{SiO}_2$ によるガスバリア、ITOによる導電性付与等も可能でありディスプレイ用途に適した材料であることが確認されている。

A transparent organic and inorganic composite film has been developed by combining glass cloth and epoxy resin. This film features higher heat resistance and dimensional stability against temperature and humidity changes compared with conventional transparent plastic film. High transparency can be obtained by bringing the optical property of epoxy resin and glass cloth, and replacing part of the resin with cyanate ester provides high heat resistance while maintaining its colorless transparency. The developed material is currently being studied for applications to the base material for displays. Providing an epoxy resin layer of several  $\mu\text{m}$  on the film surface by means of laminate transfer process can smooth out the surface, and SiO<sub>2</sub>-based gas barrier and ITO-based conductivity can also be added for making this material suited for display applications.

## 1. ま え が き

光を透過する材料にはプラスチック、ガラス、およびセラミックスなどがあるが、これらの材料は採用の際の基準となる物性、たとえば剛性、脆性、熱膨張率などがトレードオフの関係にあり、すべてを高いレベルで満たすものはなかった。

筆者らはこれらをすべて満たす有力な材料としてガラスクロス強化透明フィルムの開発を進めてきた。当社は長年にわたってガラスクロスとエポキシ樹脂の複合材料である積層板を開発・製造してきた実績をもち、最近エポキシ樹脂の技術を光導波路等の機能性光学部材に展開することを検討している<sup>1), 2)</sup>。そしてこれらの技術を複合・応用することでガラスクロス強化透明フィルムの実用化が可能であると考えている。

またガラス繊維とエポキシ樹脂の複合材料では光学特性

についての研究が行われた例はきわめて少なく<sup>3)</sup>、現在までに製品化された例もほとんどない。

## 2. ガラスクロス強化透明フィルム

### 2.1 作製方法および材料構成

ガラスクロス強化透明フィルムの作製は通常の積層板と同様の手順で行う。図1に一般的な銅張積層板の製造工程を示す。ガラスクロスに樹脂を含浸させ、半硬化の状態(Bステージ)まで乾燥してプリプレグとする。次にこのプリプレグを切断した後に積層し、樹脂が硬化する温度でプレスすることでガラスクロス強化透明フィルムが完成する。得られる複合材料はエポキシ樹脂マトリックス中にガラスクロスが積層されている構造であり、ガラスクロスの面方向(XY方向)においてとくに低い熱膨張係数(以下、CTEと記す)を有している。

エポキシ樹脂は透明であることとBステージ化できるこ

\* 新規商品創出技術開発部 New Product Technologies Development Department

とが必要である。このためアミン系やフェノール系、酸無水物系の硬化剤を用いることなく、カチオン重合開始剤を用いたホモ重合を行うことで透明樹脂を得ることができる。また、エポキシ樹脂の一部をシアネートエステル樹脂に置き換えることによりガラス転移温度（以下、 $T_g$ と記す）を高くしている。

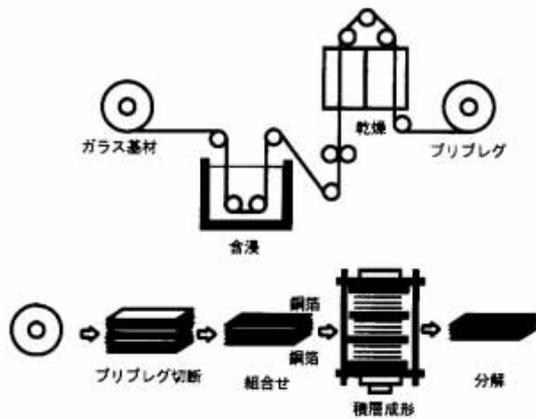


図1 銅張積層板製造工程

このようにして得られる透明エポキシ樹脂とガラスクロスの屈折率を合わせることで透明の複合体が得られる。ガラスクロスは波長 589 nm の光で測定した屈折率が 1.56 から 1.59 の範囲にあるものを用いる。これらのガラスクロスに屈折率を近づけるため、エポキシ樹脂にはビスフェノール A に代表されるベンゼン環を含む高屈折率樹脂および脂環式エポキシ樹脂に代表される低屈折率樹脂を複合することで調整している。また樹脂のアッペ数をガラスに近づけるため、ジシクロペンタジエン等を含有する樹脂等も現在検討している。

## 2.2 特性

### 2.2.1 光学物性

図2に得られたサンプルの可視紫外分光光度計による透過率の測定結果を示す。

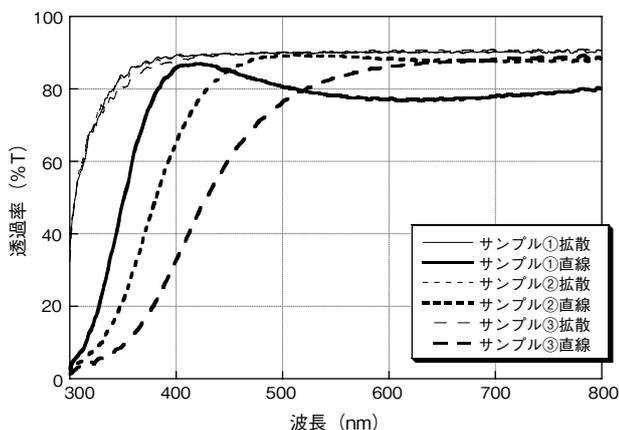


図2 可視紫外分光光度計による透過率測定結果

拡散光を含む全透過率（図中、拡散と表示）は、すべてのサンプルで可視光域の波長において 90 % 以上の値を示している。しかし直進光のみを測定する直進透過率（図中、直線と表示）においては、各サンプルで波長ごとに透過率の低い領域が存在する。この原因はガラスと樹脂の屈折率が異なる波長領域が存在し、その領域において光が屈折して直進透過率が低くなるためであると考えている。

そこで、各波長域（486, 589, 656 nm）におけるエポキシ樹脂およびガラスクロスの屈折率と波長の関係を測定する。各波長の測定結果および式 (1) の Sellmeier 分散式を用いて屈折率と波長の関係を算出する。

$$\frac{1}{[n(\lambda)]^2 - 1} = b_1 - \frac{b_2}{\lambda^2} \quad (1)$$

なお、 $[n(\lambda)]$  は波長  $\lambda$  における材料の屈折率、 $b_1$  および  $b_2$  は定数である。

図3にその結果を示す。ガラスクロスとエポキシ樹脂の屈折率はそれぞれ異なる波長依存性を有しており（アッペ数が異なる）、その屈折率が一致する波長域で透明性が高い。たとえばサンプル①においては、その屈折率カーブがガラスのカーブと交差する 380 nm 付近において高い透過率が示されている。一方、サンプル③においてはガラスと樹脂の屈折率は 800 nm 付近で接近しており、この領域において高い直進透過率を示している。以上のことから、前述の考察が妥当であることがわかる。

また、ヘイズ値は全可視光領域にわたる光の散乱を示す尺度であるため、広い波長領域で高い透過性を示すサンプル②が最良の値 1.3 % を示している。

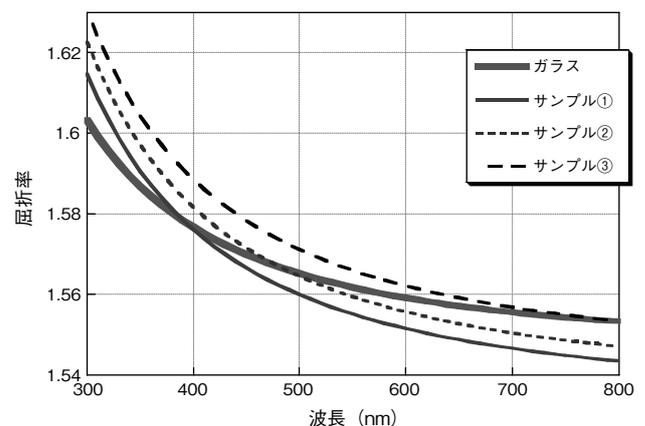


図3 樹脂およびガラスの屈折率測定結果

### 2.2.2 高 $T_g$ 化

次に、樹脂の  $T_g$  を上げる検討を行う。 $T_g$  を上げることは本材料の使用される目的にかかわらず、その用途が広がることを意味する。たとえば、この材料を回路板の基材と

して用いる場合ははんだ耐性などの耐熱性の向上につながり、またディスプレイ用途に用いる場合には透明導電膜やガスバリア膜などの加工プロセスの温度範囲が広がることから最終製品の性能や作りやすさが向上する。通常使用される高T<sub>g</sub>のエポキシ樹脂は黄色あるいは褐色で透明フィルムの用途には使用できないものが多い。筆者らはエポキシ樹脂の一部をシアネートエステル樹脂に置き換えることで比較的安価に透明な高T<sub>g</sub>材料を作製できることを見いだした。シアネートエステル樹脂はエポキシ樹脂とともに硬化反応をさせることで図4のようにトリアジン環やオキサゾリン環を樹脂中に生成し、エポキシ樹脂の架橋密度を高くしたり、より剛直な構造を形成することでT<sub>g</sub>を高くすることのできる材料である。

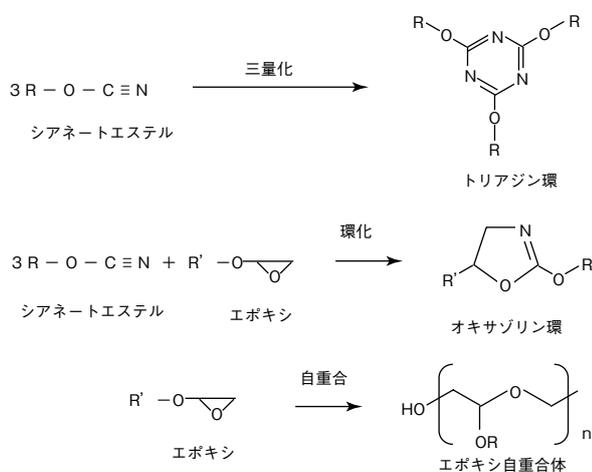


図4 シアネートエステル樹脂とエポキシ樹脂の反応機構

シアネートエステル樹脂の配合量、硬化スピードの調製およびワニス・プリプレグの製造適応性などの検討によって、透明性を低下させることなく、TMA測定でのT<sub>g</sub>が230℃のガラスクロス強化透明フィルムの作製を実現している。

図5にその外観写真を示す。



図5 ガラスクロス強化透明フィルムの外観

複合体は目視観察では透明であり、写真にみられるように液晶パネルの全面に設置しても外観を損ねることはなく、モアレ等も観察されていない。

## 2.2.3 材料の物性比較

表1にガラスクロス強化透明フィルムと他の材料との物性の比較を示す。数値はすべて100 μm厚の材料の値である。CTEはすでに述べたとおりPETやPESといった従来のプラスチック材料よりもかなり小さく、透過率はほぼ同等である。JIS B1501に規定される鋼球の落下試験では、ガラスは破損するが、ガラスクロス強化透明フィルムは0.5 kJに相当する衝撃に対してもまったく問題がない。曲げ弾性係数は約20 GPaであり、通常のプラスチックフィルムは柔軟すぎる(2 GPa前後)ためにライン適合性が低いといわれているが、ガラスクロス強化透明フィルムではたとえば液晶等のディスプレイ用の基材として使用する場合にも通常のガラス用ラインに適合する可能性がある。

表1 他材料との物性比較

項目	ガラス	PET	PES	ガラスクロス強化透明フィルム
CTE	9×10 <sup>-6</sup> /°C	70×10 <sup>-6</sup> /°C	55×10 <sup>-6</sup> /°C	18×10 <sup>-6</sup> /°C
耐衝撃性	×	○ 0.5 kJ	○ 0.5 kJ	○ 0.5 kJ
透過率	90 %	92 %	88 %	90 %
曲げ弾性係数	29 Gpa	3 Gpa	5 Gpa	22 Gpa
耐熱性	400 °C	120 °C	220 °C	200 °C
複屈折	なし	あり	なし	なし
酸素透過性	ND	18 mL/m <sup>2</sup> d	350 mL/m <sup>2</sup> d	9.9 mL/m <sup>2</sup> d
熱収縮率(150 °C×30分)	0.01 %以下	0.1 %	0.05 %	0.01 %以下

また複屈折がないため透過型液晶ディスプレイ用途にも使用することが可能である。一方、PESは耐熱性が高く複屈折がないことからプラスチック液晶用の基板として検討されているが、CTEが大きいことと酸素透過量が多いことが問題である。しかしガラスクロス強化透明フィルムはPET以上のガスバリア性を有しており、液晶用の基板として有望であるといえる。ガスバリア性をさらに向上させるためにSiO<sub>2</sub>やSiON<sub>x</sub>といった層を追加する場合にも、ガラスクロス強化透明フィルムは製膜プロセスやその後の百数十度といわれるリブ作製プロセス等においてガスバリア膜のクラックや基材の反りが小さいという点で他のプラスチックに比べて有利である。

## 3. ディスプレイ基材としての特性

近年ディスプレイの薄型・軽量化が進んでいるが、これをさらに進める手段としてガラス基材のプラスチックフィルムへの置き換えが検討されている<sup>4)</sup>。ガラスをプラスチックフィルムへ置き換えることでより薄くより軽くできるとともに、割れにくさやフレキシビリティといった性

能も付加できる。

液晶ディスプレイや電気泳動型電子ペーパー、有機ELディスプレイといった表示体の基材としてフィルムを使用するためには、透明性や耐熱性、寸法安定性といった一般物性のほかに、ITO膜等の導電膜との密着性、表面平滑性やガスバリア性などの性能が重要であるといわれている<sup>4)</sup>。

### 3.1 表面抵抗

図6にガラスクロス強化透明フィルムと市販のPETフィルムの表面にITO膜を形成し、熱処理をした後の表面抵抗を示す。PETフィルムの場合には熱処理温度の上昇とともに表面抵抗が増加している。

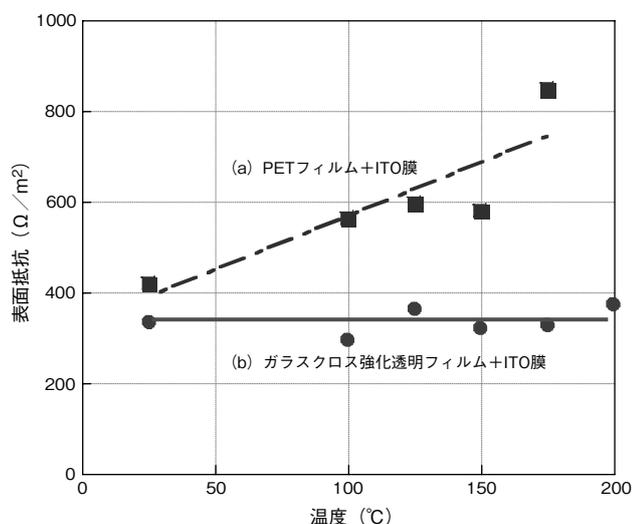
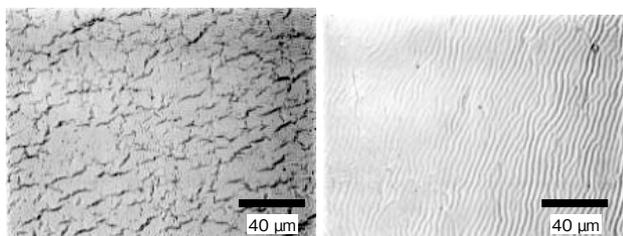


図6 熱処理温度と表面抵抗の関係

この原因は図7(a)の顕微鏡写真からわかるように、熱処理によってITO膜にクラックが生じているためである。これに対してガラスクロス強化透明フィルムでは200℃の熱処理後も表面抵抗に変化がみられず、図7(b)の写真でもITO膜にクラックが発生していないことがわかる。



(a) PETフィルム+ITO膜 (b) ガラスクロス強化透明フィルム+ITO膜

図7 熱処理後のITO付きフィルムの表面状態

この現象はガラスクロス強化透明フィルムとPETフィルムのCTEの差によるものと推測することができる。すなわちPETフィルムにおいては、そのCTEがITO

膜の数倍であることから、加熱時に寸法の差が大きくなりクラックが生じると考えられる。一方ガラスクロス強化透明フィルムは面方向のCTEがITO膜のCTEにより近いため加熱時の寸法の差が小さくクラックが生じにくいと考えられる。

### 3.2 表面平滑性

次にガラスクロス強化透明フィルムの表面の平滑性について検討する。図8に触針式表面粗さ計（東京精密株式会社製、SURFCOM130 A）を用いて測定したフィルム表面の状態を示す。

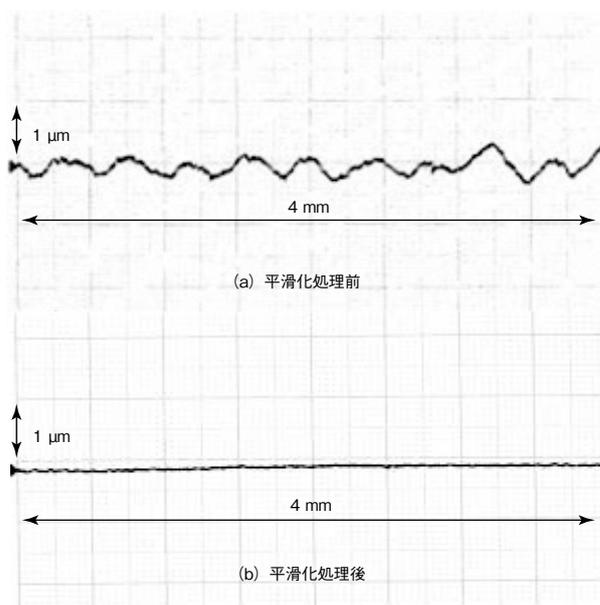


図8 表面平滑性測定結果

図8(a)の平滑処理前のフィルム表面にはガラスクロスに由来すると考えられる凹凸が存在することがわかる。この凹凸は同じ方法で測定したガラスやPETフィルムの平均面粗さ(Ra)の値よりも大きく、これを低減することが必要である。フィルム表面の平滑性を向上させる手段としては紫外線硬化のアクリルハードコート等の塗工が一般的であるが、これらの材料は硬化時の硬化収縮率が大きく、凹凸の大きい基材の平滑化には不向きである。その理由は、塗工によって一度平滑化された表面が、硬化収縮によって再度凹凸をもつものになってしまうためである。またガラスクロス強化フィルムがロール状ではなくシート状であることを考えると塗工による平滑化は生産性の面でも課題がある。このようなことから筆者らは図9に示す平滑化のプロセスを開発した。

まずキャリアフィルムとなるPETフィルムに溶剤で溶解した分子量の大きいエポキシ樹脂を塗工する。次にこのフィルムを真空ラミネータを用いてガラスクロス強化フィルムの表面にラミネートする。その後紫外線照射あるいは

熱処理でエポキシ樹脂を硬化させ、最後にPETフィルムを除去することで平滑層が完成する。このようにして得られた表面平滑層付きのガラスクロス強化透明フィルムは図8(b)に示すようにガラスクロスに由来する凹凸がなくなっており、表面が平滑化されている。この方法ではアクリル樹脂に比較して硬化収縮率が小さいエポキシ樹脂を用いているために表面の平滑化の効果が大きい。とくに出発物質のエポキシ樹脂が高分子量であることから、硬化収縮率はきわめて小さくなり、平滑化の効果は大きくなっている。

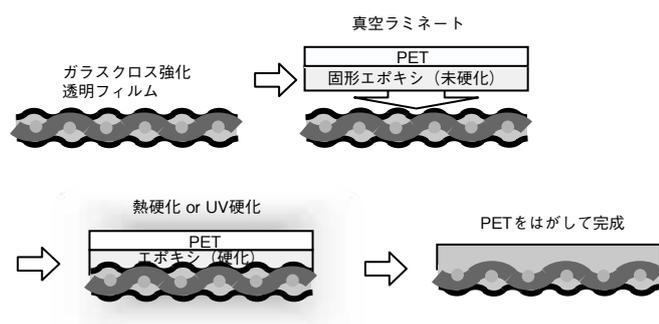


図9 ガラスクロス強化透明フィルムの平滑化プロセス

### 3.3 ガスバリア性

液晶ディスプレイや有機ELディスプレイで必要とされるガスバリア性を水蒸気透過率（以下、WVTRと記す）で評価を行う。ガスバリア処理を行っていないガラスクロス強化透明フィルムのWVTRは $2.6 \text{ g/m}^2\text{d}$ であり、PETフィルムの $5.8 \text{ g/m}^2\text{d}$ よりは良好な数値であるが、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{d}$ といわれるWVTRの目標値をクリアするものではない。そこでSiO<sub>2</sub>膜をスパッタリングによってガラスクロス強化透明フィルムの表面に形成する。結果を表2に示す。

表2 WVTR測定結果

	WVTR (g/m <sup>2</sup> d)
ガラスクロス強化透明フィルム	2.6
PETフィルム	5.8
ガラスクロス強化透明フィルム+SiO <sub>2</sub> 膜	1.1
ガラスクロス強化透明フィルム+平滑化処理+SiO <sub>2</sub> 膜	0.02

平滑化処理を行っていないガラスクロス強化透明フィルムに直接SiO<sub>2</sub>膜を形成したサンプルではWVTRは $1.1 \text{ g/m}^2\text{d}$ までしか抑制できないが、平滑化処理を施した後にSiO<sub>2</sub>膜を形成したサンプルではWVTRは $0.02 \text{ g/m}^2\text{d}$ まで低下している。平滑化処理を行っていないサンプルのWVTRが十分に抑制できていない原因は、フィルム表面の異物や凹凸によってSiO<sub>2</sub>膜に欠陥やクラックが生じ、この部分を水蒸気が透過するためであると推測され

る。一方平滑化処理を施したサンプルについてはSiO<sub>2</sub>膜の欠陥やクラックの発生はほとんどみられず、有効に水蒸気を遮断できているものと考えられる。一般的なプラスチックフィルム上でも有機樹脂層とSiO<sub>2</sub>膜などの無機層を4層、6層と積層することでWVTRが $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{d}$ となることが知られており、今後ガラスクロス強化透明フィルムにおいても同様の処理を行うことによりこれらの値を達成できるものと考えている。また、ITO膜での試験の場合と同様にガラスクロス強化透明フィルムは低いCTEをもつために熱サイクル試験や高温でのプロセス後においてもSiO<sub>2</sub>膜にクラックが生じにくく、この点においてもディスプレイ用基材として従来のプラスチックフィルムよりも優れている。

## 4. あとがき

ガラスクロスとエポキシ樹脂を複合化した透明の有機無機複合フィルムを開発した。このフィルムは一般的な透明プラスチックフィルムと比較して耐熱性が高いことと温度や湿度に対する寸法安定性が高いことが特徴である。エポキシ樹脂の光学物性とガラスの光学物性を近づけることで高い透明性を有するフィルムを作製することができ、樹脂の一部をシアネートエステルに置き換えることで無色透明を維持しながら高い耐熱性を得ている。

またこの材料をディスプレイ用基材への応用を検討中である。フィルムの表面にラミネート転写工法で数μmのエポキシ樹脂層を作製することで平滑化することができ、さらにSiO<sub>2</sub>によるガスバリア、ITOによる導電性付与等も可能でありディスプレイ用途に適した材料であることが確認できた。

本技術はディスプレイ用途を念頭において開発をスタートしたものであるが、それ以外にもさまざまな用途が考えられる。今後広い分野への応用展開の可能性を検討していく予定である。

#### \*参考文献

---

- 1) 中芝 徹, 柳生 博之, 橋本 眞治: 光・電気複合フレキシブルプリント配線板, 松下電工技報, Vol. 54, No. 3, p. 38-43 (2006)
- 2) 橋本 眞治, 柳生 博之, 小寺 孝兵, 中芝 徹: 光・電気複合配線板の技術動向, 松下電工技報, Vol. 52, No. 1, p. 53-59 (2004)
- 3) 香川 豊, 射場 久喜: 透明な複合材料, まてりあ, 第39巻 第2号, p. 137-140 (2000)
- 4) オルガノテクノ「有機ビジネステクニカルセミナー」テキスト, p. 185-204 (2007)

#### ◆執筆者紹介

---



岸本 広次

新規商品創出技術開発部



松下 幸生

新規商品創出技術開発部



橋本 眞治

新規商品創出技術開発部