

イオン液体の帯電防止剤用途への展開

近年、液晶テレビやパソコン、タッチパネルを搭載したスマートフォンやカーナビゲーションシステムなどフラットパネルディスプレイを用いた電子製品が広く普及している。テレビでは大型化が進み、モバイル・車載用ディスプレイでは高画質、高機能化の傾向にある。これらの電子製品にとって静電気は大きな問題となり、大型品であればあるほど帯電のリスクが高まり、高性能な部品であればあるほど故障などの原因となる。この背景から従来よりも静電気を防止する効果の高い帯電防止剤が必要とされている。特に偏光板、プロテクトフィルム、半導体向けなどの粘着剤やARフィルム、AGフィルムなどのUV硬化型ハードコート剤、OAロールなど幅広い電子材料分野で求められている。本稿では高性能が求められる帯電防止剤用途への当社のイオン液体について述べる。

1. 帯電防止剤とは

物質はマイナスの電子とプラスの陽子からなる原子で構成され、通常は電気的に中性の状態に保たれている。2つの物質が接近し接触すると、片方の物質から電子が飛び出し、もう片方の物質へ移動する。その結果、接触面で電荷の偏りが生じる。高分子などの絶縁材料では、この偏りが解消されず、物質が離れると静電気放電が起こる。この静電気は、ほこりの付着や静電破壊、塗装印刷不良、生産効率の低下、発火の原因などさまざまな不具合を引き起こす。帯電防止剤はこの静電気の蓄積を防止し、導電性を高める材料である¹⁾。

無機フィラーの場合は透明性を損なう外観不良、導電性高分子の場合は添加量が多いため樹脂性能が維持できないなどがある。これらの短所より従来の帯電防止剤では、高性能が求められる電子部材向けに適用することは難しい。

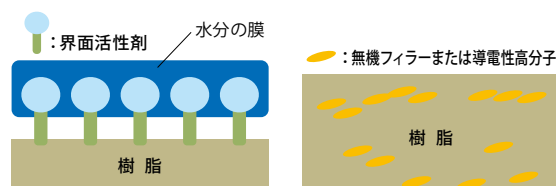


図1 界面活性剤の帯電防止性能発現メカニズムのイメージ

図2 無機フィラー、導電性高分子の帯電防止性能発現メカニズムのイメージ

2. 従来の帯電防止剤の課題

従来の主な帯電防止剤は界面活性剤や無機フィラー、導電性高分子が用いられている。各帯電防止剤の性能発現メカニズムを図に示す。界面活性剤の場合は、樹脂表面に界面活性剤がブリードアウトし、大気中の水分を吸着して水分の膜を形成する(図1)。この膜内にある自由電子などで電荷が中和、遅洩され帯電電位が低く抑えられる。短所として、湿度依存性があること、拭き取りなどにより性能持続が困難な点がある。無機フィラー、導電性高分子の場合は、樹脂内に連続相またはネットワークの形成による導電体挙動で帯電電位が低く抑えられる(図2)。短所として、

3. イオン液体の帯電防止剤への可能性

一方、帯電防止性能に優れているイオン液体では、高性能が求められる電子部材向けに適用できる可能性がある。

イオン液体とは、カチオンとアニオンで構成されるイオン対化合物で、融点が100℃以下のものとして定義される。このイオン液体は、イオンのみから構成されるにもかかわらず、分子性の溶媒を添加しなくとも高いイオン伝導性を発現するという優れた電気的特性を持っている。また、幅広い温度領域で液体状態であり、有機イオンの組み合わせで分子設計することが可能である。たとえば、カチオンであれば、ピリジニ

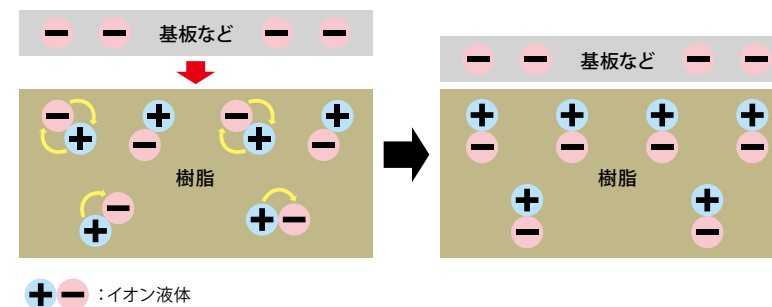


図3 イオン液体の帯電防止性能発現メカニズムのイメージ

ウム、イミダゾリウムなどのオニウム、アニオンであればフッ素系化合物など、さまざまな構造のイオン液体をデザインすることができる。

イオン液体の帯電防止性能の発現は従来の帯電防止剤のメカニズムとは異なると考えられる。イオン液体の性能発現メカニズムのイメージを図3に示す。イオン液体は、樹脂との相溶性合いを調整し、樹脂表面付近のイオン液体濃度に偏りを生じさせ、樹脂表面に発生した電荷の偏りを中和することで性能を発現する。

このメカニズムであれば、界面活性剤の短所であった帯電防止性能の湿度依存性が改善できる。イオン液体を用いた帯電防止性能の湿度依存性の評価結果を表1に示す。湿度の異なる条件で測定した結果、イオン液体を用いた系では表面抵抗値がほぼ一定値であった。このことから、イオン液体を用いた場合は湿度依存性がなく帯電防止性能を発現できると言える。また、樹脂との相溶性を調整することで透明性を保持しつつ、帯電防止性能を発現でき、無機フィラーや導電性高分子の短所も改善できる。

表1 イオン液体を用いた帯電防止性能の湿度依存性試験

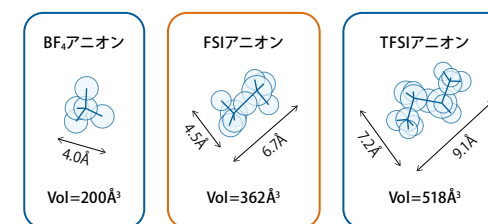
帯電防止剤	表面抵抗値 [Ω/□]	
	20℃×65%RH (高湿)	25℃×15%RH (低湿)
添加なし	8.6×10 ¹⁴	2.1×10 ¹⁵
当社のイオン液体	4.5×10 ¹⁰	4.7×10 ¹⁰

※樹脂：アクリル系ポリマー、膜厚：約20μm、添加量(樹脂に対し)：1.5部

4. 当社のイオン液体の特徴と保有技術

当社のイオン液体の特徴は、独自のアニオン構造であるビス(フルオロスルホニル)イミド(FSI)アニオンを有している点である。図4にイオン液体を構成する代表的アニオンの分子サイズを示す²⁾。テトラフルオロボラート(BF₄)アニオンの分子サイズは4.0Åと小さく、ほとんど球状であり、電荷も局在化するため、分子間の相互作用が大きくなり、高粘度と高融点を示す傾向がある。一方、ビス(トリフルオロメタンルホニル)イミド(TFSI)アニオンの分子サイズは9.1Åと大きい。電荷は非局在化するため、分子間の相互作用が小さくなり、高粘度だが低融点を示す傾向がある。これらに対し、FSIアニオンは中間サイズであり、電荷も非局在化するため、TFSIアニオンよりも低粘度で、BF₄アニオンよりも低融点となる傾向がある。また、FSI系イオン液体は既存のイオン液体の中でもトップクラスのイオン伝導性を示す。

一方、カチオン設計については、当社の界面活性剤の開発技術のノウハウを生かしたオニウム塩原料や製造技術を有している。さらには長年の研究により、フッ素系イオン液体の高純度製造技術についても確立している。当社はこれらの技術を合わせることで、さまざまなイオン液体を設計、開発することができる。



calculated by HyperChem ver.6.03:MND0/d and QSAR method

図4 アニオンの分子サイズ

4.1 物理特性

表2に各イオン液体の物理特性を示す。カチオン構造はイミダゾリウム系 (EMIm) とピリジニウム系 (OMP) を用い、アニオン構造はFSI、TFSI、BF₄での比較を行った。物理データは25℃での測定値を示す。同じカチオン構造で、物理特性のアニオン構造による比較を行うと、EMIm-TFSIは粘度30mPa・s、イオン伝導度8.4mS/cmであり、EMIm-BF₄は粘度35mPa・s、イオン伝導度14.5mS/cmである。これらに対し、EMIm-FSIは粘度17mPa・s、イオン伝導度16.5mS/cmとなり、FSI系イオン液体は一般的なイオン液体よりも低粘度かつ高いイオン伝導性の特徴を持つ。また、異なるカチオン構造での比較においても、OMP-TFSIは粘度79mPa・s、イオン伝導度1.3mS/cmに対し、OMP-FSIは粘度76mPa・s、イオン伝導度2.1mS/cmとなり、同様の傾向となる。このことから、FSIアニオンでは電気化学的に優れた特性を示すことが分かる。これらの特性から次に帯電防止性能への比較検討を行った。

表2 各イオン液体の物理特性

カチオン構造	EMIm: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム			OMP: 1-オクチル-4-メチルピリジニウム	
	FSI	TFSI	BF ₄	FSI	TFSI
比重*	1.44	1.52	1.24	1.23	1.42
融点 [℃]	-12.9	-16.2	15.0	-3.1	10
粘度* [mPa・s]	17	30	35	76	79
イオン伝導度* [mS/cm]	16.5	8.4	14.5	2.1	1.3

※25℃での測定値

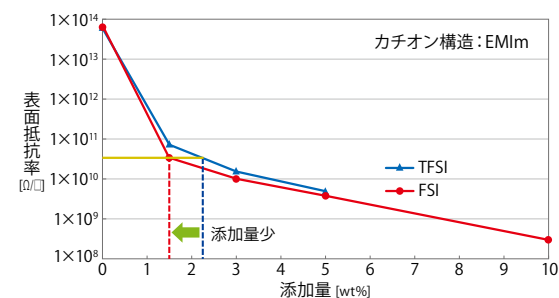
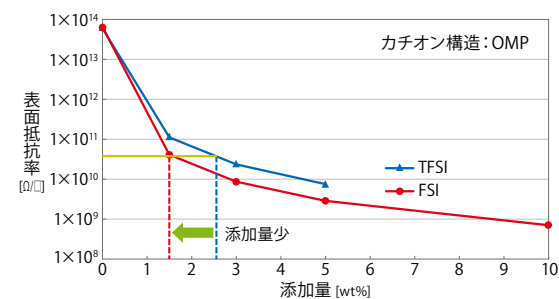
4.2 帯電防止性能

4.2.1 アニオン構造による比較

図5にアニオン構造の違いによる帯電防止性能の比較結果を示す。カチオン構造はEMImとOMPを用い、アニオン構造はFSIおよびTFSIでの比較を行った。樹脂は、粘着剤用途で一般的に使用するアクリル系ポリマーを用いた。その結果、当社のイオン液体の特徴であるFSI系イオン液体では、いずれのカチオン構造においてもTFSIアニオンよりも少量添加で帯電防止性能を発現した。また、車載用分野で要望のある低抵抗化(10の8乗レベル)もFSI系イオン液体では達成可能であ

った。これらは、FSI系イオン液体が持つ高いイオン伝導性に起因していると考えている。

これらのことから、FSI系イオン液体では、電子材料分野で要望されている少量添加での低抵抗化に適用できることが分かった。



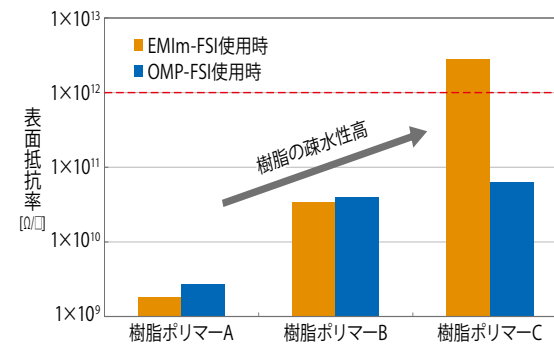
※樹脂：アクリル系ポリマー、膜厚：約20μm、測定条件：20℃×65%RH

図5 アニオン構造における帯電防止性能の比較

4.2.2 樹脂の極性による比較

粘着剤用途で使用されるアクリル系ポリマーには種々のモノマーが使用されており、使用されるモノマーの種類により樹脂の極性は大きく変わる。

図6に樹脂の極性の違いによる帯電防止性能の比較結果を示す。樹脂は極性の異なるアクリル系ポリマーを使用し、A<B<Cの順に疎水性が高くなる系を用いた。イオン液体には比較的疎水性の低いEMIm-FSIと、比較的疎水性の高いOMP-FSIを用いて試験を行った。その結果、樹脂の疎水性が高くなるにつれ、樹脂と疎水性の近いEMIm-FSIでは帯電防止性能が発現しにくく、樹脂よりも疎水性の高いOMP-FSIでは帯電防止性能が発現しやすかった。これらのことから、イオン液体の帯電防止性能の発現には樹脂とイオン液体の相溶性を考慮することが非常に重要であることが分かった。



※膜厚：約20μm、測定条件：20℃×65%RH、添加量（樹脂に対し）：1.5wt%、疎水性：樹脂ポリマー-A < 樹脂ポリマー-B < 樹脂ポリマー-C

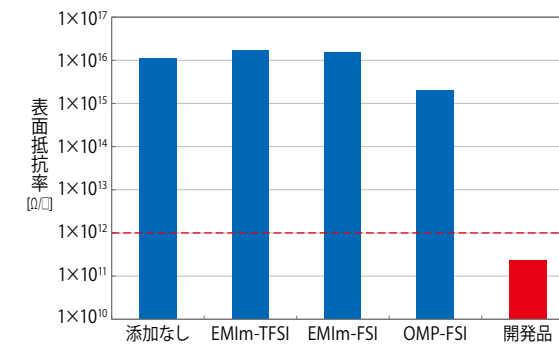
図6 樹脂の極性の違いによる帯電防止性能の比較

4.2.3 さまざまな樹脂への適用

電子材料分野で使用される樹脂には粘着剤用途のアクリル系ポリマー以外にもさまざまなものがある。当社ではそれらの樹脂へのイオン液体を用いた帯電防止付与の検討も行っている。一例として、ディスプレイ材料の表面保護シートで用いられるUV硬化型ハードコート用樹脂への適用について述べる。樹脂には、UV硬化型ハードコート用で一般的に使用されているジペンタエリスリトールペンタ/ヘキサアクリレート混合物 (DPHA) を用い、イオン液体にはアクリル系ポリマーにて帯電防止性能が発現したEMIm-FSI、EMIm-TFSIとOMP-FSIを用いて試験を行った。図7にDPHAにおける各イオン液体の帯電防止性能の比較結果を示す。その結果、アクリル系ポリマーでは効果が見られたいずれのイオン液体でも帯電防止性能はまったく発現しなかった。これらは各イオン液体がDPHAと相溶しやすく、樹脂表面付近のイオン液体濃度に偏りが起こらず、UV架橋したためであると推測する。

一方、DPHAに対してカチオン構造とアニオン構造の組み合わせを最適化した当社の開発品は、同条件で帯電防止性能の発現が確認できた。

これらのことから、帯電防止性能を発現するには、樹脂の特性に応じたイオン液体の設計技術が非常に重要となることが分かった。



※樹脂：DPHA、膜厚：約6μm、測定条件：20℃×65%RH、添加量（樹脂に対し）：5wt%

図7 UV硬化型ハードコート用樹脂における帯電防止性能比較

5. おわりに

イオン液体は従来の帯電防止剤の短所であった湿度依存性や外観不良などを解決でき、かつ設計の自由度の高い優れた材料である。その中でも当社が保有するFSIアニオン技術とカチオンの設計技術を組み合わせることで、電子材料分野で要望されている少量添加や低抵抗化など高性能な帯電防止性能の達成と、さまざまな樹脂への適用が可能となることを述べた。

今後、お客様の樹脂に適した帯電防止剤の設計や提案、さらにイオン液体の構造と樹脂との相関データの蓄積を行うことで、電子材料分野の静電気の問題解決や性能向上に貢献していく。

《参考文献》

- 1) 帯電防止材料の技術と応用, 株式会社シーエムシー出版, 赤松 清 監修
- 2) 第一工業製薬株式会社 社報 拓人, No.540, p.12~16 (2007)



三浦 祐嗣 みうら ゆうじ
樹脂材料開発研究部
電子情報材料グループ