

# 博士學位論文

論文題目

反射型液晶ディスプレイ用異方性光拡散フィルムの  
高分子構造制御に関する研究

Doctoral Thesis Title

Study on Polymer Structure Control  
of Anisotropic Light-Diffusing Films  
for Reflective Liquid Crystal Display

提出者

東北大学大学院工学研究科  
電子工学 専攻

氏名 草間健太郎

Name Kentaro Kusama

## **Study on Polymer Structure Control of Anisotropic Light-Diffusing Films for Reflective Liquid Crystal Display**

**ABSTRACT :** Transmissive liquid crystal displays (LCDs) are widely used in TVs, smartphones, notebook PCs, tablet PCs, etc. However, low visibility outdoors and high-power consumption of the backlight are difficult problems to solve in principle. On the other hand, there are reflective LCDs as a method that can solve these problems all at once. The reflective type does not have a backlight unit, which accounts for most of the power consumption in the transmissive type, so it can be saved overwhelmingly. By using ambient light such as sunlight or indoor lighting as a light source, the brighter the usage environment, the better the visibility. Therefore, the development of reflective LCDs is required for applications such as outdoor digital signage, smartwatch, and tablet PC, where good outdoor visibility and low power consumption are more important than high contrast ratio and wide viewing angle. In the development of such reflective LCDs, the light-diffusing film plays an important role in controlling the brightness and viewing angle by diffuse-reflecting the ambient light incident on the display toward the viewer.

While existing methods have problems, I focused on improving the polymer layer structure type diffuser. If the diffused light distribution can be widened by improving the film having a polymer layer structure and the diffuse reflected light can be controlled with only one thin film, it will be possible to realize a low-cost, high-quality reflective LCD. Specifically, it is important to clarify the relationship between the polymer structure and the diffused light distribution, and to realize a wide diffused light distribution and thinner film. For that purpose, I worked on understanding the principle of forming fine polymer structures, and improving the material composition and ultraviolet (UV) exposure method. Finally, I aimed to develop an anisotropic light-diffusing film that can be applied to reflective LCDs.

Chapter 1 is the background of the research and described the purpose of researching the anisotropic light-diffusing film.

In Chapter 2, using the established UV exposure method, I proceeded with the development of a new material composition centered on high-refractive index monomers that are liquid at room temperature. I investigated the molecular design (terminal reactive group, molecular weight) of urethane polymer, which is a low refractive index material, the type and amount of photo initiator added, and the compounding ratio. Finally, I decided a material composition that exhibited a wide diffusion angle range and high diffusion uniformity.

In Chapter 3, I aimed to realize a circular diffused light distribution instead of a linear diffused distribution, a thin film that contributes to low cost and high definition, and a wide diffused light distribution with one sheet. For these purposes, I experimented with the following four techniques.

- Development of a circular diffused light distribution by forming a columnar polymer structure.
- Thinning by promoting the polymerization reaction.
- Widening of the diffused light distribution by the two-step UV exposure process.
- Widening of the diffused light distribution due to the bending of the polymer structure.

In Chapter 4, by utilizing these four polymer structure control technologies, I proceeded with the optimization of a light-diffusing film that meets the requirements for diffuse reflection characteristics that differ depending on the application of the reflective LCD.

Based on the above studies, I designed a light-diffusing film suitable for reflective LCDs with three different requirements: outdoor digital signage, smart watches, and tablet PCs. In fact, the light-diffusing film for smart watches has been installed and commercialized in a reflective LCD as intended. At present, light-diffusing films for outdoor digital signage have come to be used in various places such as train stations and bus stops for outdoor signage.

# 目次

1. 序論	
1.1 光拡散効果の応用の広がり	1
1.2 電子ディスプレイの課題	5
1.3 反射型液晶ディスプレイへの期待	10
1.4 反射型液晶ディスプレイの開発経緯	16
1.5 本研究の目的	20
1.6 本論文の構成	21
2. 異方性光拡散フィルムの作製方法と材料設計	
2.1 緒言	23
2.2 高分子層構造の形成機構	24
2.2.1 従来の形成機構モデル	24
2.2.2 ボールレンズ形成と層間隔の決定	25
2.3 紫外線露光による作製方法	28
2.3.1 棒状光源下での高分子の硬化挙動	28
2.3.2 棒状光源からの直接光取り出し	34
2.3.3 量産に向けた紫外線照射光学系	36
2.4 高分子層構造フィルムの評価方法	38

2.4.1	不透明性の角度依存性の評価.....	38
2.4.2	拡散透過特性の評価.....	42
2.4.3	高分子層構造観察.....	45
2.5	新規高分子材料組成の探索.....	47
2.5.1	高屈折率材料の選択.....	47
2.5.2	低屈折率ウレタンポリマーの分子設計.....	49
2.5.3	光開始剤の導入.....	57
2.5.4	材料組成の決定.....	68
2.5.5	塗膜温度の影響.....	71
2.5.6	拡散の偏光依存性と波長依存性.....	73
2.6	高分子層構造の屈折率分布測定.....	76
2.6.1	位相シフト干渉顕微鏡を用いた測定手法.....	76
2.6.2	薄膜試料の作製.....	77
2.6.3	屈折率分布の観察結果.....	78
2.7	トップハット型光拡散機構の解明に向けた取り組み.....	81
2.8	結言.....	86
3.	高分子構造の制御	
3.1	緒言.....	88

3.2	柱状構造形成による拡散光分布の制御.....	89
3.2.1	遮光スリットを用いた見込み角制御.....	89
3.2.2	楕円率の評価.....	91
3.2.3	高分子構造の観察.....	94
3.2.4	平行光露光機の検討.....	98
3.3	重合反応促進による薄膜化.....	99
3.4	二段階紫外線露光工程の導入.....	103
3.4.1	構造未形成領域の紫外線照度依存性.....	103
3.4.2	PET被覆後の2回目紫外線露光による高分子構造の追加形成.....	104
3.4.3	積層効果による拡散光分布の拡大.....	105
3.5	紫外線の内部吸収による高分子構造の屈曲化.....	110
3.5.1	干渉フィルターによる波長制御効果の確認.....	110
3.5.2	紫外線吸収剤の添加による内部吸収増加の検討.....	116
3.5.3	極低照度な紫外線露光の検討.....	122
3.5.4	屈曲構造形成機構の考察.....	125
3.6	結言.....	129
4.	反射型液晶ディスプレイへの応用	
4.1	緒言.....	131

4.2 屋外サイネージ用途への適用.....	133
4.2.1 設計方針.....	133
4.2.2 柱状構造傾斜角の組み合わせの最適化.....	135
4.2.3 3段傾斜角による拡散角度領域の拡大効果.....	140
4.2.4 屋外用途への実用化.....	143
4.3 小型スマートウォッチ用途に向けた拡散反射特性の最適化.....	144
4.4 タブレット端末への適用.....	148
4.4.1 設計方針.....	148
4.4.2 3段傾斜を有する光拡散フィルムを用いた検証.....	150
4.4.2 屈曲柱状構造を有する薄膜光拡散フィルムの直交積層効果.....	151
4.5 結言.....	157
5. 結論.....	159
謝辞.....	164
参考文献.....	166
本論文に関する研究発表.....	176

# 1. 序論

## 1.1 光拡散効果の応用の広がり

近年の情報化社会の発達には光学が密接に関わっており、今後も益々重要になる事は明らかである。物質に光が当たると、透過、吸収、反射、屈折、回折、拡散(散乱)といった様々な光学現象が起きる。それら光学現象のうちの一つである拡散は、直進する光以外の反射・屈折・回折が複合した現象である<sup>[1, 2]</sup>。これを利用した製品は我々の身の回りで数多く目にする事ができる。まずは以下に4つの例と共に、どのように利用されているかについて示す。

第1の例として、ガラスの片面にサンドブラスト処理などを施す事により、表面に凹凸形状加工を施したすりガラスがある。表面の粗さにより拡散性を強めると不透明になるため、すりガラス越しに見た対象はぼやけて見え、目隠し効果が得られる<sup>[3]</sup>。図1.1(a)に示す例のように、本効果は窓やパーティションをはじめとした建材用途に広く用いられている。また、すりガラスと同等の目隠し効果を持たせるために、微粒子を添加して不透明性を付与したシートを、透明支持体に貼るタイプのものも多く存在する(図1.1(b))。



(a) すりガラスの利用

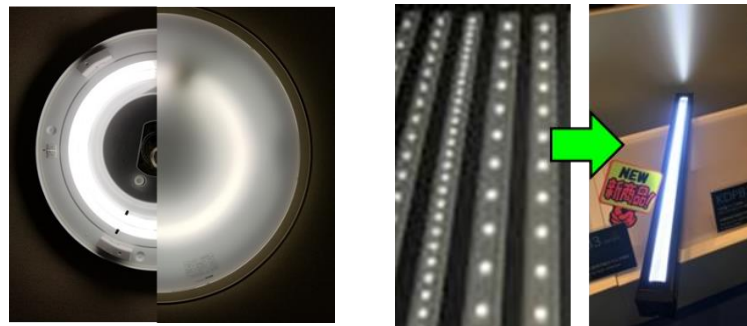


(b) 不透明性シートの利用

図 1.1 不透明性を応用した身近な利用例

光の拡散を利用した第 2 の例として照明器具を挙げる事ができ、これらも我々の生活に深く根付いている。図 1.2(a)に示すようなシーリングライトの防護カバーには白色の樹脂を使用する事で拡散性を付与し、内部の蛍光灯や配線を目隠しすると共に、光を均一に広げている。シーリングライト内部にも白色の塗料が塗られ、光をより拡散反射させる効果を付与している。

また、最近では照明器具の LED (Light Emitting Diode) 化が急速に進んでおり、シーリングライトや電球に留まらず、LED 発光部を一行に並べたライン照明装置も見られるようになった。LED の発光部は小さな点光源であるため、これを蛍光管のように均一な明るさの光に近づけるために拡散部材が用いられる<sup>[4]</sup>。図 1.2(b)には、拡散によって LED 点光源を目立たなくし、いわゆる「目玉消し効果」を与えている利用例を示す。



(a)シーリングライト

(b)LED ライン照明

図 1.2 照明器具における光散乱効果の利用

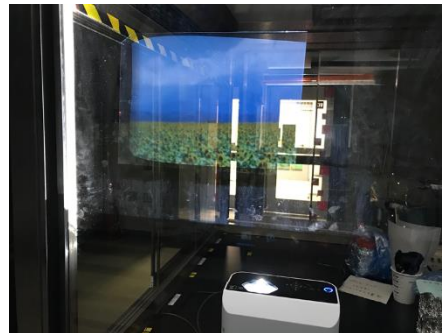
第 3 の例はプロジェクターから投射される映像を映し出す際のスクリーンである。スクリーンには大きく分けて反射式のフロントプロジェクションスクリーンと、透過式のリアプロジェクションスクリーンがある。設置される環境や使用用途の違いに合わせて、明るさや視野角、コントラストを調整した様々なスクリーンが提案されている。フロントプロジェクションスクリーンには白色塗料を塗布した布地のマットスクリーン、パール系樹脂を表面に塗布し細かなエンボス加工を施したパールスクリーン、金属微粒子を含有した塗料を塗布したシルバースクリーン、微小なガラス微粒子を含む塗料を塗布したビーズスクリーンなどがある<sup>[5]</sup>。図 1.3(a)に汎用のマットスクリーンの使用例を示す。



次に、リアプロジェクションスクリーンとしてはシリカ、アルミナ、ガラスなどの無機系微粒子や、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン等の有機系微粒子を屈折率の異なる透明な樹脂中に分散して板状に成型する、あるいはそれらをフィルムにコーティングしたものが一般的であるが、最近ではダイヤモンドやジルコニアのナノ微粒子を用い、高い透過率を保ちつつ、屈折率差により拡散性を付与した透明スクリーンが開発されており<sup>[6, 7]</sup>、ショッピングウィンドウやコンサート、アミューズメント用途で使用されるようになってきている(図 1.3 (b)).



(a) マットスクリーン



(b) リア透明スクリーン

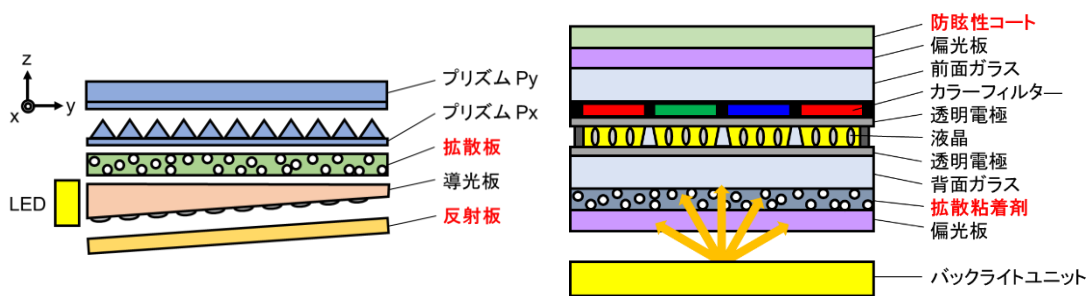
図 1.3 プロジェクションスクリーンにおける光拡散の利用

最後の例として、透過型液晶ディスプレイに利用されている光拡散技術について示す。透過型液晶ディスプレイは非発光型のディスプレイであり、光源としてバックライトユニットを備えている。図 1.4(a)にエッジライト方式のバックライトユニットの構成例を示す。一定の間隔を空け、側面に一列に配置された LED 光源から発せられた光がアクリル製の導光板端面から入射し、全反射を繰り返しながら全面に光が広がる。導光板の下面には光を乱反射するための白色塗料が塗られたり、インプリントによる反射ドットが形成されたりしており、拡散反射して全反射角を超える光が導光板表面から出て行く。LED 光源に近い場所ほど輝度が高いという事にならないよう、反射ドット形成分布の密度を LED との距離によって変化させる。そして、導光板から出た光を更に均一にするために、主に微粒子を添加した拡散板が用いられる。また、導光板下面から反射ドットをすり抜けた光を回収するために、導光板の下には微粒子を添加して白色化した PET (Polyethylene terephthalate)

や発泡高分子構造を有す反射板が用いられる<sup>[8,9]</sup>.

次に、上記バックライトユニットを備えた透過型液晶ディスプレイの構成例を図 1.4 (b)に示す。バックライトユニットから発せられた光は入射側の偏光板を透過した後、液晶パネルへと侵入し、出射側の偏光板により一方向に振動する光のみ選択される。透明電極間の電圧の印加によってパネル内の液晶分子の配列を制御して、画素ごとに光の透過量を調整する。その際、加法混色の 3 原色 RGB のカラーフィルターを設ければカラー表示が可能となる<sup>[10]</sup>。ここで微粒子を添加した拡散粘着剤の役割は、バックライトユニットを構成する輝度向上を目的としたプリズムと透明電極 (TFT アレイ)、カラーフィルター(ブラックマトリクス)等との間で発生するモアレの解消である<sup>[11]</sup>。規則正しい構造や周期性を持った印刷が施された部材が複数枚重なり合うと、周期のずれにより縞模様のモアレが発生する。周期構造を持つ部材間に拡散粘着剤層を設ける事で、周期構造の干渉を防ぐ事ができる。

また、防眩性コートは微粒子の頭出しや賦形処理などにより表面に凹凸形状を形成し、微弱な散乱性を付与する事で蛍光灯などの映り込みを防ぐ機能を持つ層である<sup>[12]</sup>。



(a) LED バックライトユニットの構成例

(b) 透過型液晶ディスプレイの構成例

図 1.4 透過型液晶ディスプレイにおける光拡散効果の利用

このように我々の身の回りには、光学現象の一つである光拡散を利用した様々な製品があり、本節では 4 つの具体例と共に示した。中でも透過型液晶ディスプレイには各々目的を持った複数の光拡散材料が用いられており、光拡散現象を高度に利用する事で、その発展に貢献して来た。今

後も光拡散技術を発展させる事で、付加価値の高い照明やディスプレイ技術の創出が期待される。

## 1.2 電子ディスプレイの課題

前節では、我々の身の回りには光拡散現象を利用した様々な製品があり、広く普及した透過型液晶ディスプレイがこれを高度に利用した製品である事を示した。本論文の研究では、液晶ディスプレイの中でも外光を利用して省電力表示が可能な反射型液晶ディスプレイ用光拡散材料に注目した。その理由を昨今のディスプレイ市場や社会的課題の観点から述べる。

近年のエレクトロニクス産業は、半導体・磁気メモリなどの微細化・高性能化が急速に進展し、大容量記憶素子や超高速演算素子などの超小型化・高機能化が大幅に進んだ。要素技術の高性能化により、文字・図形・音声・映像などすべての情報がデジタル化され、高速ネットワークを通じ、誰でも情報を享受できる高度情報化社会へと進展しつつある<sup>[13]</sup>。AI (Artificial Intelligence), IoT (Internet of Things), センシング, 自動運転, VR (Virtual Reality), 宇宙開発などの ICT (Information and Communication Technology) が目指す社会には、5G のその先を見据えた通信技術の発展に加え、情報を映し出すための多種多様なディスプレイもまた、キーとなる重要なデバイスである<sup>[14-16]</sup>。ICT を利活用した未来社会の実現に向け、ウェアラブルディスプレイ、フレキシブルディスプレイ、HMD (Head Mount Display), 空中ディスプレイ、非接触タッチパネル付きディスプレイなど、既に従来の FPD (Flat Panel Display) の枠を超えた開発が進んでいる。

ディスプレイの表示方式については、今日までに様々な方式が開発されており、CRT (Cathode Ray Tube) ディスプレイ, LCD (Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display Panel)<sup>[17, 18]</sup>, プロジェクションディスプレイ, SED (Surface-conduction Electron-emitter Display)<sup>[19, 20]</sup>, EPD (Electrophoretic Display)<sup>[21, 22]</sup>, ECD (Electrochromic Display)<sup>[23, 24]</sup>, EWD (Electro Wetting Display)<sup>[25-27]</sup>, LED ディスプレイ<sup>[28]</sup>, OLED (Organic LED) ディスプレイ<sup>[29-31]</sup>などが挙げられる。現状、TV (テレビ), モニター, スマートフォン, 時計など大型から小型まで幅広いサイズに対応し、製造コスト低減技術も発

達している透過型液晶ディスプレイが、最も採用されている表示方式である。ここで、図 1.5 にディスプレイの用途別出荷台数の推移と今後の予測について示す<sup>[32]</sup>。スマートフォンを中心に世界中で年間 20 億台前後の膨大な数のディスプレイが生産されている。これを出荷面積に換算すると TV 用が圧倒的であり、2019 年では全体の約 76%を占める。そのほとんどが透過型液晶ディスプレイである。

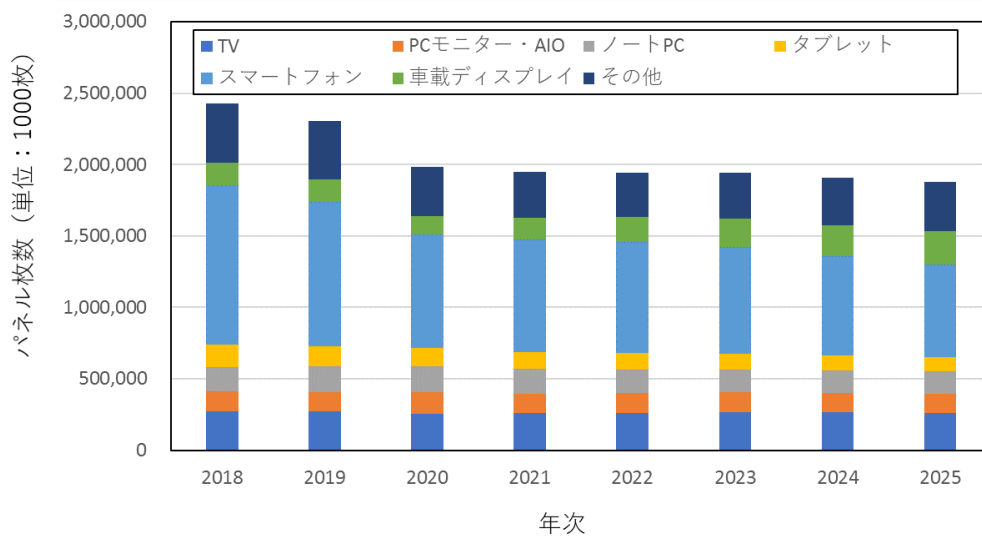


図 1.5 ディスプレイの用途別出荷台数の推移・予測(参考文献 32 より作図)

現段階では TV 市場において、大型化の技術的ハードルが高い OLED ディスプレイが透過型液晶ディスプレイを上回るとの予測はされていない。しかしスマートウォッチ・ヘルスケアバンド、及びスマートフォンなどに占める表示方式ごとのシェアに目を移すと、既にスマートウォッチ・ヘルスケアバンドの主流は OLED ディスプレイであり、スマートフォンも近い将来 OLED ディスプレイの台数が透過型液晶ディスプレイを追い抜く事が予想されている<sup>[32]</sup>。消費電力や解像度、コントラスト比、フレキシブル化等の性能面では OLED ディスプレイの方が優れる点が多いため、製造方法やコスト、長寿命化、高輝度化等の課題改善が進めば、OLED ディスプレイが大型 TV などの用途でも主流となる可能性は十分ある。

また、最近では新たに micro-LED ディスプレイ技術の開発が活発である<sup>[33-35]</sup>。micro-LED ディ

スプレイ技術とは、照明や光信号、バックライトなどの光源として利用されているLEDを約10 $\mu\text{m}$ にまで微細化し、それを敷き詰めてディスプレイパネルを作り出す技術である。各色のLEDが発光した高純度な色がそのまま目に届くため、色鮮やか(広色域)な事が特徴である。各性能についてmicro-LEDディスプレイの潜在的な優位性を透過型液晶ディスプレイ、OLEDディスプレイとの比較により表1.1に示す<sup>[32,33]</sup>。同表より、micro-LEDディスプレイは現時点では構成や製造方法が確立しておらず、普及しているわけではないが、消費電力、解像度、白輝度、コントラスト比、寿命、視野角など多くの面で透過型液晶ディスプレイ、OLEDディスプレイを凌駕する事も考えられる。従って、現在は3種の表示方式が性能面、技術面、コスト面で表示方式の主役の座を争う形となっている。

表 1.1 ディスプレイ技術間の特徴比較(参考文献 32, 33 を基に作成)

	LCD	OLED	micro-LED
消費電力	○	○	◎
解像度(ppi)	○	○	○
白輝度(cd/m <sup>2</sup> )	○	△	◎
コントラスト比	○	◎	◎
寿命	○	△	◎
応答速度	○	○	◎
視野角	○	◎	◎
フレキシブル化	△	○	◎
製造コスト	◎	○	△

判定定義 ◎:非常に良い, ○:良い, △:悪い

より便利で豊かな暮らしの実現に向けてディスプレイ市場が上記のように推移する一方で、2015年9月にSDGs(Sustainable Development Goals:持続可能な開発目標)が国連サミットで採択され、193の国連加盟国が2030年までに目指す17の国際目標が定められた<sup>[36]</sup>。その中では当然エネルギー問題についても取り上げられており、「すべての人々の、安価かつ信頼できる持続可能な近代的エネルギーへのアクセスを確保する」との目標が定められている。つまり、ディスプレイ分野

においても表示技術の発展と並行してエネルギー効率の改善、つまり低消費電力化の技術開発が国際的に強く求められる事となった<sup>[37, 38]</sup>。

電力を消費する各分野において省エネルギー化対応が必須となっている中、日本においては家庭におけるエネルギー消費は 50 年前の約 5 倍にまで増加している。TV やスマートフォンなどの各種ディスプレイは洗濯機、衣類乾燥機、布団乾燥機、VTR、ステレオ、CD プレイヤー、DVD プレイヤー・レコーダー、掃除機、温水洗浄便座等と共に「家電・照明他」の項目に含まれるが、これらも減少傾向は示していない。個々の製品における低消費電力化技術が進展する一方で、電化製品の種類や台数が増えているのである。

ここで、出荷面積において主流である液晶ディスプレイの低消費電力化技術に目を向けると、バックライトの光源をこれまでの冷陰極管 (CCFL: Cold Cathode Fluorescent Lamp) から LED に変更する以外にも、その LED を裏面に面配列して発光量を個々に制御してコントラストを高めると共に、必要な箇所だけ発光させる事で消費電力を抑えるローカルダイミング技術<sup>[39, 40]</sup>、消費電力を低減するためにブランク部 (カラーフィルター無し) である白色 W (White) を加えた RGBW カラーフィルター技術<sup>[41, 42]</sup>、超低オフリーク電流を特徴とする酸化物半導体 (InGaZnO) を利用した TFT (Thin Film Transistor) による間欠駆動技術<sup>[43~45]</sup>などが提案されてきた。

しかし、偏光板により一方向に振動する光のみを取り出して利用している点、及びカラーフィルターを用い光の吸収により色を表現している点から、バックライトユニットから発せられた光が、パネルを通過して視認者方向に出射するまでの光の利用効率は、10%以下と低い<sup>[46]</sup>。一般に偏光板の透過率は約 50%、カラーフィルターの視感透過率が 25%程度であり、開口率の制限からも、原理上、光の利用効率の高い表示方式ではないと理解する事ができる。そして、低消費電力が期待されている micro-LED ディスプレイは、未だ技術確立が成されていない。そのため、ディスプレイの低消費電力化の課題は解決されていない。

次に、低消費電力化とは異なるディスプレイにおける課題について、現在活用が進んでいる教育用タブレット端末を例として述べる。2018 年から 2019 年にかけて全国の教育機関で ICT 機器の

導入・使用が急速に進み、中でも生徒用のタブレット端末の導入率は高等学校で約 48.0%となっている<sup>[47]</sup>。無線ネットワークに関してもエリアの大小を問わなければ 61.4%の高等学校が導入済みであり、使用環境の整備も進んでいる。教育用タブレット端末は今後も拡大が見込まれる市場であると言える。

上記のように拡大が見込まれる教育用タブレット端末市場であるが、その使用環境は屋内だけではない。教室の窓側の席は半屋外であるし、体育の授業や課外授業など、屋外で使用する事も想定しなければならない。太陽光が写り込まずとも晴れた日の明るい環境下においては、ディスプレイの画面輝度が表面で反射した環境光の明るさに負け、非常に見えにくくなってしまう。図 1.6 にタブレット端末(透過型液晶ディスプレイ)を晴れた日に屋外で視認した際の見え方を示す。非常に見えにくい状態になる事がわかる。



図 1.6 タブレット端末(透過型液晶ディスプレイ)を晴れた日に屋外で視認した際の見え方

かつて、画素の一部に反射板を含み外光も利用する半透過半反射型ディスプレイ<sup>[48, 49]</sup>が普及していた時期があるが、高精細、高コントラストの需要が高い最近のタブレットでは採用されていない。屋外での視認性を向上させるために採られる手段は、主にバックライトの高輝度化である。屋内ではバックライトの出力を下げた状態で運用し、必要な時に環境の明るさに負けぬよう出力を上げて明るい表示とする。しかしバックライトの輝度を上げるという事は、より電力を消費するという事であり、充電回数が増す事にもつながる。教育現場で生徒人数分のタブレットを毎日のように充

電する事は煩雑であり、充電回数は極力少ない回数で済む事が好ましい。

このように、消費電力の高さに加えて屋外視認性の低さもまた、ディスプレイが抱える大きな課題である。低消費電力化に向けた社会情勢の後押しと、教育用タブレット端末など多様化する用途の中では、屋外視認性の良いディスプレイの開発が必要とされている。上記背景より、高機能ディスプレイの課題を補う技術として、反射型ディスプレイを研究対象として選んだ。

### 1.3 反射型液晶ディスプレイへの期待

現在は社会的に低消費電力化の取り組みが必須であり、すべてのディスプレイ方式において低消費電力は優位性を示す指標の一つとなる。当然、透過型液晶ディスプレイにおいても様々な検討がなされている事を述べたが、消費する電力の大部分はバックライトが占めているという事実がある<sup>[46]</sup>。従って、バックライトを有さない反射型ディスプレイこそ、圧倒的な低消費電力を実現する事ができる表示デバイスと考える。反射型ディスプレイは太陽光や屋内照明などの環境光を光源として利用する。つまり、利用する環境が明るければ明るいほど、画面も明るくなる。これにより前節で述べた2つの課題(低消費電力化、明るい場所での視認性の低さ)を同時に解決する事ができる。

TV やスマートフォンほどの高精細、高コントラストな表示ができなくても、頻繁に明るい環境下で利用する事が想定される屋外サイネージ、アウトドア・スポーツ用スマートウォッチや自転車ナビ、教育用タブレット端末用途であれば、反射型ディスプレイの方が好ましいはずである。これは多くの研究者が当然至る考えであり、これまで様々なモノクロ、カラー両タイプの反射型ディスプレイの原理が提案されてきた。これ以降、代表的な4種類の反射型ディスプレイの表示方式の特徴と課題について述べる。

#### (1) 電気泳動方式

電気泳動方式(EPD: Electrophoretic Display)は透明な媒質中に微粒子を分散して、ここに電界



を印加した際、微粒子がクーロン力によって媒質中を泳動するという現象を応用した反射型ディスプレイである。[21, 22].

EPD としては白黒 2 種類の微粒子を分散させた液を数 10 $\mu\text{m}$  のカプセルに封入したマイクロカプセル型が最も代表的である。本タイプは分散液の取り扱いが容易であると共に、微粒子の沈降が起き難く、分散液と電極との電気的な絶縁が可能である。更に、種々の導電性基材表面にこの分散液を塗布してディスプレイ構成とする事ができるため、フレキシブル化においても有利な方式である<sup>[50]</sup>。図 1.7 にマイクロカプセル型 EPD の基本構成と微粒子の動きについて示す。画素ごとに電極間に電圧を加えると、電界の方向に従ってカプセル中の白か黒片方の微粒子が透明電極側に引き付けられる事でモノクロ表示を行う。カプセル内部の白色微粒子としては酸化チタン、黒色微粒子としてカーボンブラック等が用いられる。

EPD は電圧の印加を解除しても表示状態を維持するため消費電力が低く、広視野角、高コントラストであるため、モノクロ表示タイプは電子書籍に広く採用されている。しかし基本的には 2 色表示用のデバイスであるため、カラー化には複数色の電気泳動分散液を配列するか、モノクロ表示の分散液とカラーフィルターを組み合わせる手法が検討されており、利用は限定的である<sup>[51, 52]</sup>。

カラータイプの電子書籍等への利用が進まない要因を考察すると、最大の理由は明るさ低下にあると考える。例えば、EPD をカラーフィルターの利用によってカラー化しようとする、カラーフィルターの透過率が低いため、光の吸収により画像が暗くなってしまう。また、動画表示を左右する応答速度が遅い点も普及の妨げとなっていると考える。

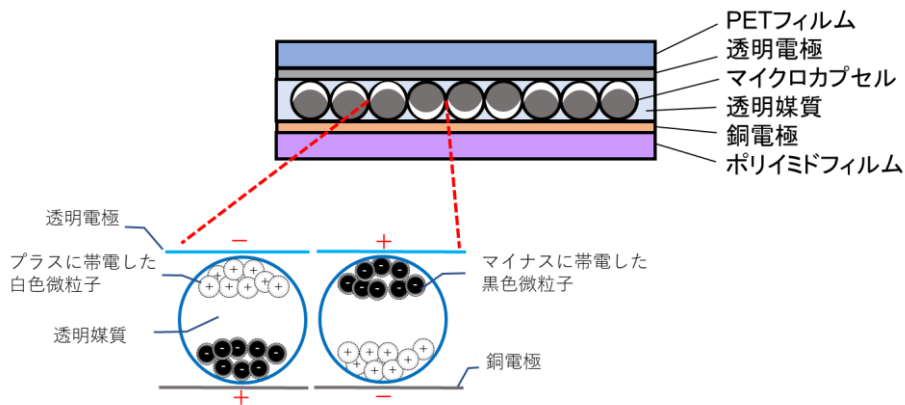


図 1.7 マイクロカプセル型 EPD の基本構成と粒子の動き

(2) 反射型液晶方式

最も簡便で製造コストの低い反射型液晶方式の構成は、図 1.8 に示すように透過型液晶用の TN (Twisted Nematic) セルや STN (Super Twisted Nematic) セルのパネル背面に外光反射のための散乱性反射板を配置するだけの構成である<sup>[53]</sup>。散乱性反射板は太陽光や屋内照明といった環境光を面光源に変換する役割を担う。本方式は既に電卓やデジタル時計、家電等のモノクロ表示用に幅広く実用化されている。この方式は非常に簡便であるが液晶層と反射板の間の背面ガラスが厚いと、液晶の表示パターンが背面ガラスと反射板上で多重反射して視差が発生し、斜め方向から視認すると二重像に見えるという課題がある。よって使用用途は主に小型、あるいは視認する角度が比較的固定される用途に限られている。

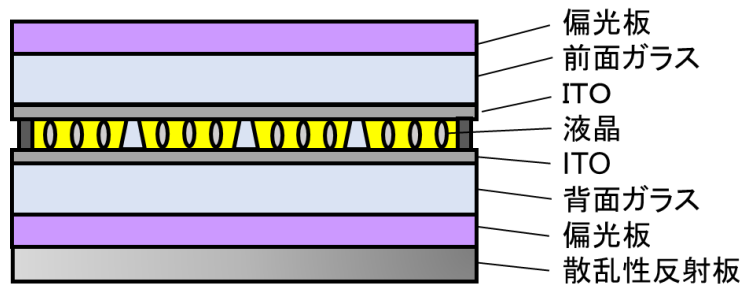


図 1.8 反射型液晶方式の基本構成

### (3) エレクトロウエットリング方式

本方式は画素セル内に水と着色したオイルを封入し、電氣的に疎水性絶縁膜の親水性・疎水性を制御する技術を利用する。図 1.9(a)に示すように透明電極への電圧印加が OFF の際は、疎水性絶縁膜の表面が水を嫌うため、着色したオイルが疎水性絶縁膜と水との間で薄い膜状に広がり、オイルの色が見える事になる。電極に電圧を印加し、疎水性絶縁膜の上で電位差が生じるようにすれば、水が動き、疎水性絶縁膜に接触する事で系のエネルギーレベルを低下させようとする。その結果、オイルは隅へと追いやられ、基盤の色(白、あるいはミラー)が見えるようになる<sup>[25]</sup>。

フルカラー表示のためには 2 つの方法があり、1 つはオイルを各々減法混色の 3 原色 CMY (Cyan, Magenta, Yellow)に着色したセルを 3 層重ね、独立駆動させる方法である<sup>[26]</sup>。もう 1 つは図 1.9(b)に示すようにオイルを黒色のみにし、RGB のカラーフィルターで覆う方法である<sup>[27]</sup>。カラーフィルターを用いる構成は液晶ディスプレイと基本的に同じなので、大部分は液晶パネル製造設備を転用する事ができコストメリットがある。また、反射型液晶方式と比較して、透過率を低下させる一因である偏光板を用いないため、明るさの向上を見込む事ができる。

このような特徴を持つ本方式の利用が進まない理由として、低消費電力化の課題が存在すると考える。環境光を利用するため光源は不要だが、電圧を印加している間だけオイルが端に寄るという原理であるため、カラー表示の静止画の際にも電圧を印加し続けなくてはならない。双安定化に関する研究が行われている段階である<sup>[54]</sup>。

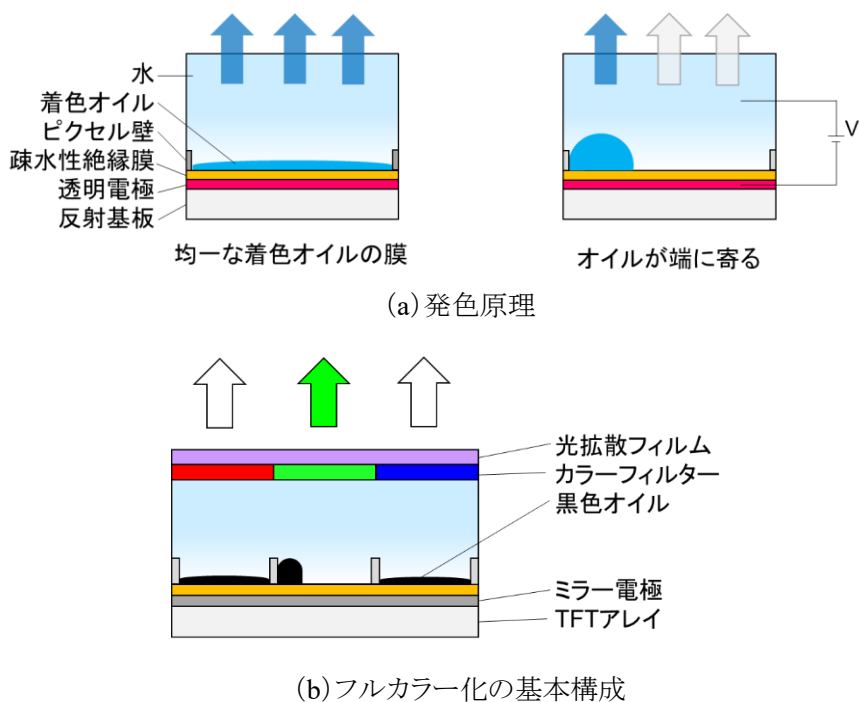


図 1.9 エレクトロウエット方式の発色原理とフルカラー化の基本構成

### (3)MEMS 方式

本方式は MEMS (Micro-Electro Mechanical Systems), つまり極微細な加工技術を使用した画素である IMOD (Interference Modulation Devices) モジュールが 1 つの画素当たり複数サブピクセルとして搭載される<sup>[55, 56]</sup>. 図 1.10 に示すように電圧を OFF にした際は下部の反射板 (反射型膜) が所定の位置まで開き, 表面で反射した光との反射光の干渉により RGB いずれかの単色を発現する. 電圧を ON にすると反射板は光の干渉が起きない位置まで動き, 黒色を示す. 1 画素内には RGB に発色する複数のサブピクセルがあり, 各サブピクセルの電圧の ON/OFF の組み合わせで反射板を上下動させフルカラー表示を行う. その動作速度は約 10 $\mu$ s であり, 液晶や EPD よりはるかに速いため, 動画にも対応可能である.

双安定性があり, 動画表示にも対応した MEMS 方式の課題を上げるならば, 色の視野角依存性であると考えられる. 例えば画面を正面から視認した際と, 斜めから視認した際とでは光路長が異なる. 本方式は光の干渉によって RGB の 3 原色を発色しているため, 視認する角度によって光の振

動周期がずれ、色が変化してしまう<sup>[57]</sup>。また、MEMS という微細な装置を大画面に適用するには技術面、コスト面の両方に課題が生じ、不向きであると推測する。

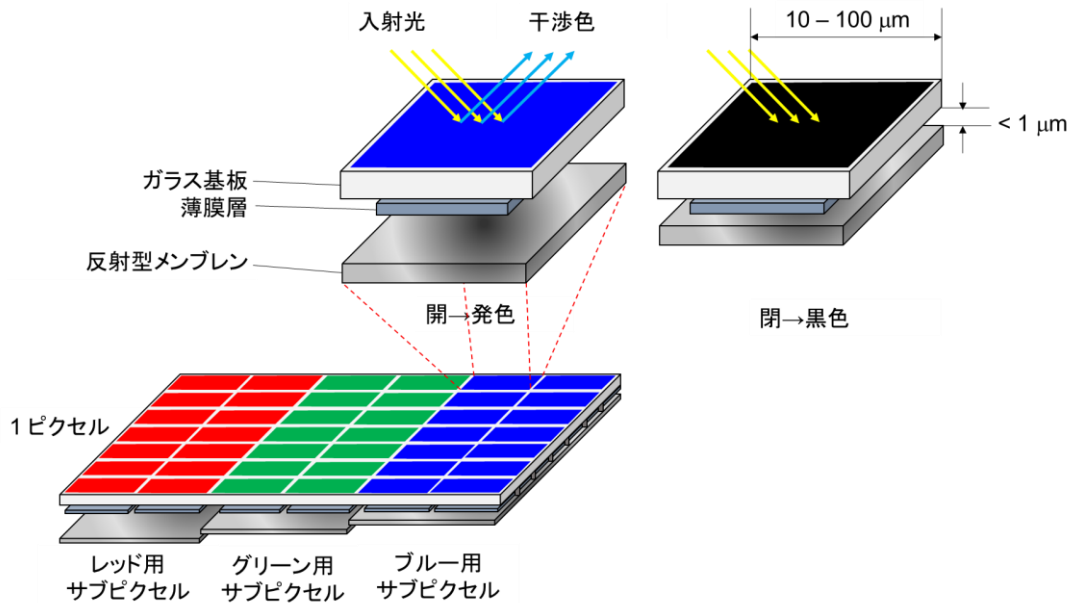


図 1.10 MEMS シャッター方式の要素技術とピクセル構成

ここまで、代表的な 4 種の反射型ディスプレイの原理について簡単に例示した。電気泳動方式は視野角も広く、白黒表示の電子書籍用途に採用されているが、フルカラーのタイプには明るさの課題があり、動画表示には応答速度が不足する。エレクトロウェット方式は更なる低消費電力化の課題、MEMS 方式は視覚特性とサイズアップに対する技術面、コスト面の課題がある。

その他にも、安価に製造する事ができ、メモリ性を有するコレステリック液晶方式<sup>[58]</sup>はメモパッド等に採用されているが、電気泳動方式と同様に動画表示の課題があり、用途が静止画に限られる。また、エレクトロクロミック化合物の酸化還元反応による可逆的な色変化を応用したエレクトロクロミック方式<sup>[23, 24]</sup>は車や航空機、サングラスなどの単色で済む調光ガラス市場に価値を見出し、需要が拡大しているが、カラーディスプレイ化には未だコストの課題がある。

上記より、フルカラー化に際し考慮しなければならない事はディスプレイの明るさ、動画対応、製

造コストである事がわかる。その中で反射型液晶方式は、白黒タイプは既に電卓や電子棚札、家電等多くの表示用に使用されているため材料や生産設備の多くは透過型液晶ディスプレイと共有する事ができ、コストを抑える事ができる。また、応答速度についても透過型液晶ディスプレイと同等の液晶材料を用いる事ができる。二重像の課題に対しては液晶セル内に反射層を設け、前面ガラスを薄くする事で改善が可能である。よって、明るさが不足する点さえ改善する事ができれば、市場に受け入れられる可能性が最も高い表示方式は反射型液晶方式であると判断した。

## 1.4 反射型液晶ディスプレイの開発経緯

反射型液晶ディスプレイをカラー化するためには、一般的にはカラーフィルターを用いる。しかし、カラーフィルターは透過率が低いためモノクロ表示より大幅に明るさが低下してしまう。また、入射してくる環境光は太陽光や屋内照明など様々あり、明るさや入射角度が一定ではない。そこで内田らはカラーフィルターを配置しても明るさを損なわないために、入射する環境光をいかに効率良く拡散反射させるか、拡散反射光の制御について長年研究を行ってきた<sup>[59-71]</sup>。以下にこれまで提案されてきたカラー反射型液晶ディスプレイの方式について技術概要と課題について示す。

### (1) 凹凸形状拡散反射電極方式

本方式は、液晶セルの背面ガラス側金属電極表面に凹凸形状を形成し、金属コートを施す事で反射と拡散の機能を付与する事が特徴である<sup>[59~62]</sup>。図 1.11 に凹凸形状型光拡散部材のモデル構造、及びディスプレイ構成の一例を示す。広範囲から入射する環境光に対し、紙のようなランバertianな拡散反射光を得る事ができ、干渉による虹ムラが発生しないよう、精密に制御したランダムな凹凸形状の設計が必要となる。内田らはこの凹凸形状の設計に成功し、本方式は当時のゲーム機や携帯電話、電子辞書といった製品に採用された。

しかし、バッテリーやバックライト技術の発展により、消費電力は大きくとも画面輝度や画質の点において優れる透過型液晶ディスプレイの利用が急速に進んだ影響で、本方式は幅広い用途へ

と普及するには至らなかった。透過型液晶ディスプレイとの競争以外に市場に浸透しなかった理由として、暗所での視認を可能とするフロントライト技術の発展が伴わなかった事が挙げられる。また、精密な凹凸形状の形成にはフォトリソグラフィを利用するため、高コストであった事も要因と考えられる。

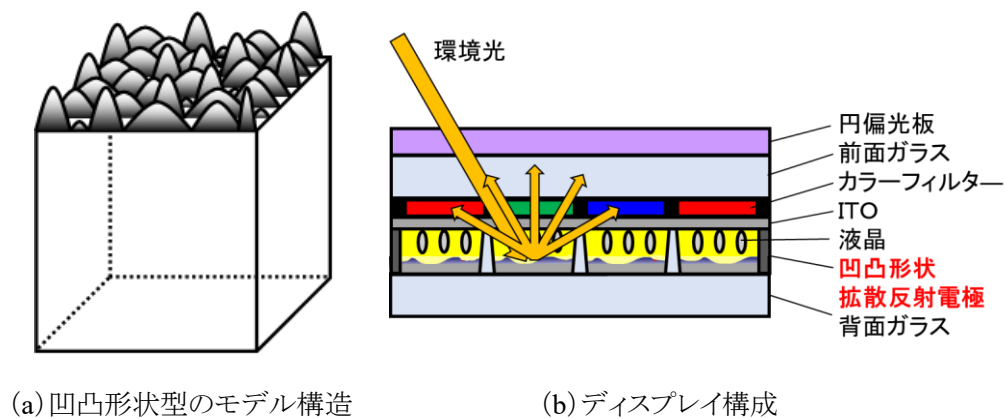


図 1.11 凹凸形状拡散反射電極方式

## (2) 微粒子添加型光拡散フィルム方式

本方式は、入射した環境光を反射する層と拡散する層を分離した方式である。液晶セルの背面ガラス側の平滑な電極にアルミや銀などの金属を蒸着したミラー電極を反射層とし、微粒子を樹脂に分散させたフィルム、あるいは粘着剤を拡散層とする<sup>[63~65]</sup>。図 1.12 に微粒子分散型光拡散部材のモデル構造、及びディスプレイ構成の一例を示す。微粒子を分散させシート化する技術は、液晶セル内の電極に凹凸形状を形成するより容易であり、大きなコストメリットが見込まれる。入射した環境光が拡散層で前方散乱し、ミラー電極で正反射した後、再び拡散層で前方散乱して拡散反射光が得られる。

しかし、微粒子分散型の拡散層は環境光の入射角度に依存し、正反射方向を中心としたガウス分布型の拡散反射光となる。例えば斜め方向から環境光が入射した際、正反射後の斜め方向を中心に拡散反射光が広がり、正面が暗くなりやすい。微粒子の屈折率や粒径、添加量によって拡

散性能を調整し、正面を含む広く均一な拡散反射光を得る事も可能だが、拡散性が高すぎると液晶ディスプレイで重要な偏光状態に悪影響を及ぼす。従って、入射角依存性と偏光状態への影響が課題であると考える。

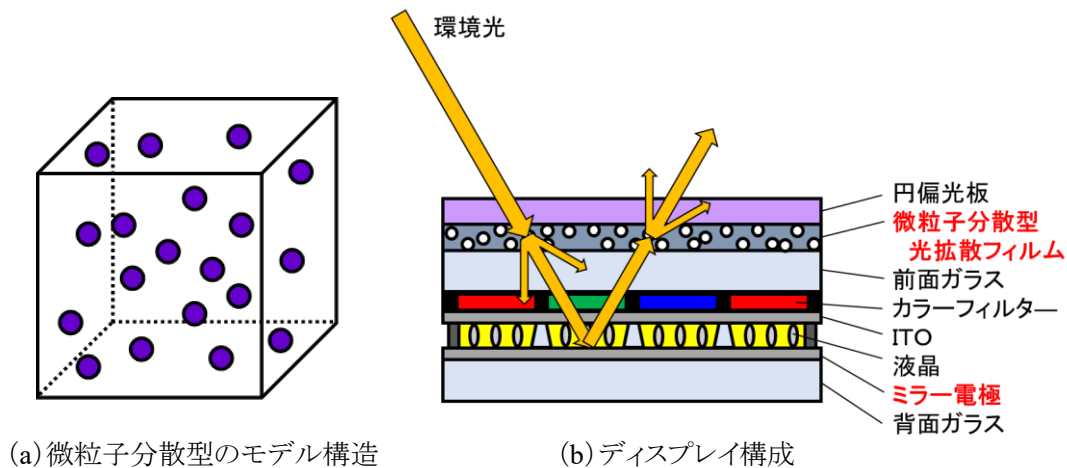


図 1.12 微粒子添加型光拡散フィルム方式

### (3) スピノーダル分解型光拡散フィルム方式

本方式は図 1.13 に示すように、前述した微粒子添加型光拡散フィルムの層にスピノーダル分解型の相分離構造を有する光拡散フィルムを用いる。高温相分離型ポリマーブレンドの加熱により起きるスピノーダル分解挙動を利用し、その熱処理時間と膜厚を制御する事でフィルムの拡散特性を制御する。厚膜で比較的トップハットな拡散光が得られる光拡散フィルムを用いる事で、正反射方向を中心とした拡散反射光となりやすい微粒子分散型とは異なり、一定の角度範囲でトップハットな拡散反射光が得られる事を武本らは見出した<sup>[66, 67]</sup>。

トップハットな拡散により明るさの改善を実現したにもかかわらず、本方式が実用化に至らなかった要因としては、図 1.13 (a)に示すような面内で相分離した構造による拡散は、後方散乱が強くなるため黒輝度が上昇し、コントラストが低下してしまう事が課題であったと考える。



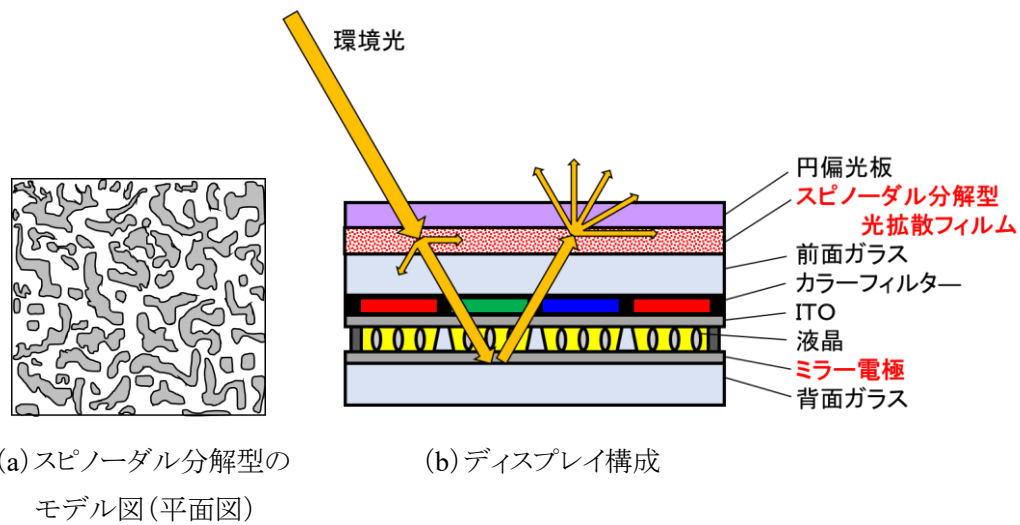


図 1.13 スピノーダル分解構造型光拡散フィルム方式

#### (4) 高分子層構造型異方性光拡散フィルム方式

本方式も入射した環境光を反射する層と拡散する層を分離した方式であり、拡散部材として図 1.14(a)に示すような層状の高分子構造を有する異方性光拡散フィルムを用いる<sup>[68~71]</sup>。その構造は屈折率の高い層状の構造が、屈折率の低い樹脂中にフィルムの深さ方向に沿って並んで形成されたような屈折率分布をしている<sup>[72]</sup>。この光拡散フィルムの特徴は、特定の角度範囲から入射する光は直線状に散乱し、それ以外の角度範囲からの光は直進透過するという入射角に対する異方性する点にある<sup>[73, 74]</sup>。

これを反射型液晶ディスプレイに用いると、環境光が入射した際、入射時がミラー電極で反射した後の出射時、どちらか一方でしか拡散が起きないため画像のぼやけが生じにくく、ディスプレイの高解像度化に寄与する事を石鍋らは見出した<sup>[69]</sup>。また、層状構造の傾斜角調整や、傾斜角の異なるフィルムの積層が可能であり、拡散が起きる角度範囲を制御し、輝度や視野角の調整が可能である事も見出している。

本方式が実用化に至らなかった理由としては、1枚のフィルムから得られる拡散光が直線状であり、拡散領域があまり広くない事が挙げられる。実用化のためには層状構造の傾斜角が異なる複数枚を積層する必要があったと推測する。その場合、積層によってディスプレイの厚みが増してし

まう点や製造コストが増加してしまう点が課題となる。更に、拡散と透過が切り替わる性質により、ディスプレイに搭載して視認する角度を変化させていった場合、急激に暗くなる箇所が発生する事も視認者に違和感を与えた可能性がある。

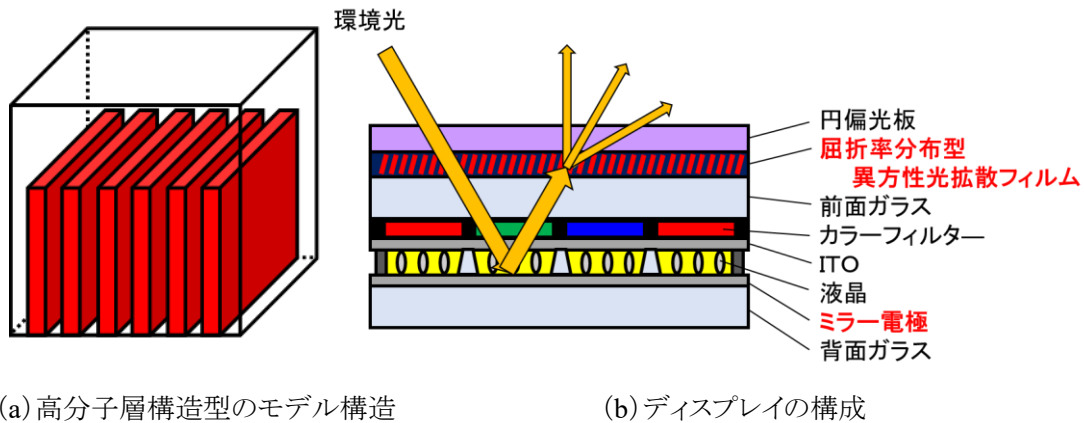


図 1.14 高分子層型異方性光拡散フィルム方式

## 1.5 本研究の目的

前節では、フルカラー表示、明るさ、動画対応、製造コストの観点から反射型液晶方式が優れており、これまで主に 4 つの方式が提案されてきたが、拡散反射光制御、偏光保持、後方散乱、画像のぼやけ、製造難易度、製造コストなどいずれの方式にも課題が残る点について述べた。

何を改善する事ができれば、カラー反射型液晶ディスプレイが教育用タブレット端末などの低消費電力性と屋外視認性が必要とされる市場に受け入れられるかを考察した。その結果、高分子層構造型異方性光拡散フィルム方式において、積層枚数、製造コスト、明暗の急峻な切り替わりの課題を解決する事が最も有効であるとの考えに至った。これまで複数枚の積層が必要であったところを、ディスプレイの用途やサイズに合わせて、より少ない枚数で拡散反射光を最適化する事ができれば、積層枚数と製造コストの課題を解決する事ができる。また、フィルム内部に形成する層状構造や材料の分離状態を制御し、濁度(ヘイズ)を調整する事ができれば、明暗の急峻な切り替

わりの課題を解決する事ができると考えた。

よって、本研究は高分子層構造を有する光拡散フィルムにおいて、拡散光分布制御の自由度を高めるために、高分子層構造を形成する紫外線露光方法を確立し、より薄く、より広い拡散を発現する材料組成の探索を行う事を第1の目的とした。第2に、高分子構造の形状、酸素阻害により起きる高分子層構造の形成効率の低下抑制、内部構造の複合化(2段階構造化、及び屈曲構造化)など、反射型液晶ディスプレイへの実現に向けた高分子構造制御技術の確立を目的とした。第3に、屋外サイネージ、スマートウォッチ、タブレット端末等の屋外視認性と低消費電力が求められる用途への反射型液晶ディスプレイの適用を目指し、確立した高分子構造技術を組み合わせる事で、新たな異方性光拡散フィルムを設計する事を目的とした。

## 1.6 本論文の構成

本論文は5章で構成され、第1章では本論文の研究背景や意義、位置づけを明確にした。電子ディスプレイの多くは低消費電力化と屋外視認性に課題がある。一方、反射型ディスプレイは環境光を光源として利用するため有効な課題解決方法である。その中でも反射型液晶ディスプレイはフルカラー表示、明るさ、動画対応、製造コストの観点から、実用化の可能性が最も高い。更にその中で、高分子層構造を有する異方性光拡散フィルムを用いた手法が最も有効と判断したが、拡散反射光制御に課題がある。そこで拡散反射光制御を最適化するために、高分子層構造型異方性光拡散フィルムを開発し、拡散光分布制御の自由度を高め、各種反射型液晶ディスプレイの用途やサイズに必要な拡散反射光制御を実現する事を本研究の目的に設定した。

第2章では、従来の高分子層構造型異方性光拡散フィルムの樹脂組成を用いて層構造を形成するための紫外線照射方法について理解した後、その構造形成機構から、新たな樹脂組成の設計指針を立て、低屈折率ウレタンポリマーの分子設計や光開始剤、配合比率等について検討した結果を記した。また、得られた高分子層構造の屈折率差を計測する手法や、拡散の偏光・波長依

存性について記した.

第 3 章は高分子構造の制御とし、フィルム内部に形成する構造を層状構造から板状構造、柱状構造まで制御する手法に関する検討、紫外線照射時の酸素阻害の影響を排除し反応を促進させる事による薄膜化、逆に酸素阻害を利用して一枚のフィルムの中に 2 層の構造を形成する事による拡散角度域の増大、紫外線の内部吸収により構造を屈曲させる検討について記した. 構造が屈曲する機構については検証実験を行い、その推定機構を考察した.

第 4 章では、前章までに得た知見を活用し、屋外サイネージ、スマートウォッチ、タブレット端末という要求の異なる反射型液晶ディスプレイに適した拡散反射光制御を、極力少ない積層枚数で実現する事を目指した検討について記した.

第 5 章は結論であり、第 2 章から第 4 章までの実験、及び結果を総括し、研究対象とした高分子構造を有する異方性光拡散フィルムを反射型液晶ディスプレイに用いる事で、多様な用途・サイズに応じた拡散反射光制御が実現可能である事を述べた. また、高分子構造型異方性光拡散フィルムは反射型液晶ディスプレイ用に留まらず、環境光を利用した反射型の表示体や照明など幅広い分野で応用が期待できる事を記した.

## 2. 異方性光拡散フィルムの作製方法と材料設計

### 2.1 緒言

高分子層構造を有する異方性光拡散フィルムは、少なくとも 2 種類の屈折率の異なる紫外線硬化型樹脂と光開始剤とを含む混合液の塗膜に対し、棒状の光源から紫外光を照射した際、フォトマスク等を用いずとも自己組織化的に各紫外線硬化型樹脂材料が分離し、層状の高分子構造となって硬化する現象を利用して作られる<sup>[72-76]</sup>。従来の異方性光拡散フィルムよりも拡散光分布の自由度を高めるといった目的のためには、紫外線照射によって形成される高分子層構造の形成機構を検証し、これに基づいて紫外線照射方法と樹脂組成の改良を進める必要がある。そこで本章では、まず初めに従来の異方性光拡散フィルム用樹脂組成物を再現し、紫外線照射方法の基礎を理解する事から開始した。その際、最終的には工業的な「Roll to Roll」の連続生産に適した紫外線照射方法に適用する事を念頭に検討を進めた。

次に、紫外線照射方法を定めて、低屈折率材料の分子設計や光開始剤の添加効果など新規材料組成の最適化による、拡散光分布の拡大、薄膜化への効果について検討した。また、得られた高分子層構造の屈折率分布の測定を、位相シ干涉顕微鏡を用いて試みた。そして形成される層状構造と媒体の屈折差が、個々の材料を単独で硬化させた際の屈折率差と比較して、どのようになっているのかを比較する事で、異方性光拡散発現のメカニズムについて考察した。最後に、拡散の偏光依存性と波長依存性について評価した。

## 2.2 高分子層構造の形成機構

### 2.2.1 従来の形成機構モデル

高分子層構造が形成される過程を, Honda ら<sup>[74]</sup>や Uematsu らの報告<sup>[75, 76]</sup>を基に図 2.1 のように整理した. 図 2.1 (a)は高屈折率モノマーと低屈折ポリマー(オリゴマー)が均一に混合し, 相溶している状態である. ここへ, 棒状光源の短軸(X 軸)方向のみ平行性を制御した紫外線(Y 軸の放射方向はランダム)を照射すると, 混合液中で分子量が小さく動きやすい高屈折率モノマーが選択的に反応し, 屈折率の高いボールレンズ状に凝集する(図 2.1 (b)). 随時照射(供給)される紫外線はボールレンズによるレンズ効果によって, 棒状光源を結像するように集光する. 集光部の下方でもやはり高屈折率モノマーが選択的に反応し, 図 2.1 (c)のように高屈折率な層状構造を形成しながら分離が進行する. 最終的に低屈折率媒体中に屈折率の高い層状構造が概ね等間隔に並んだ, 高分子層構造を有するフィルムが得られる. 図 2.1 (d)は高分子層構造を簡略化したモデル図である. そして, 硬化した層構造と媒体の屈折率差によって, 光拡散性が発現する. 従って, 材料や紫外線露光方法の最適化により層構造と媒体の屈折率差を拡大する事が出来れば, 拡散光分布の拡大やフィルムの薄膜化に寄与すると考えた.

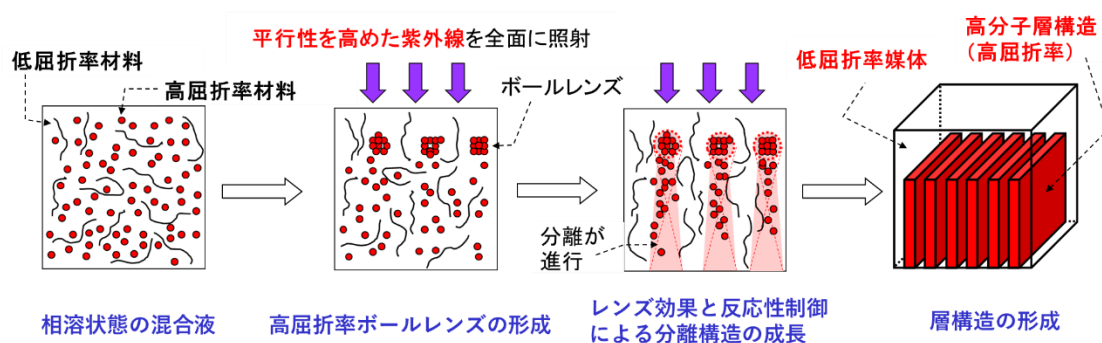


図 2.1 構造形成の推定機構(断面図)

## 2.2.2 ボールレンズ形成と層間隔の決定

次節以降、紫外線照射方法や材料組成の詳細な検討内容について述べるが、その前に高分子層構造を形成する樹脂組成物の 200 $\mu\text{m}$  塗膜に紫外線が照射されると、光開始剤から発生したラジカルを起点に高屈折率なボールレンズが形成され、その下に高屈折率な層状構造が概ね等間隔に成長するという図 2.1 の推定機構を支持する観察結果を示し、考察する。

まず初めに、高分子層構造を形成する樹脂組成物の 20 $\mu\text{m}$  塗膜を形成し、高分子構造形成のための紫外線を照射したものの面内を上方から光学顕微鏡の反射モードで観察した写真を図 2.2 に示す。塗膜を薄膜とした理由は、ボールレンズの下に形成される高分子層構造が光学顕微鏡観察時の照明を拡散し、観察を妨げないようにするためである。また、ボールレンズの下に高屈折率モノマーが反応すると、屈折率が等しい場合ボールレンズとして観察できないためである。同図より、いくつもの粒状の核が多数発生しているのが明確であり、ボールレンズ形成を支持する観察結果であると考えられる。

本系は紫外線硬化型のモノマーとポリマーの混合系であり、紫外線照射によって光開始剤が開裂してラジカルを発生させた後、モノマー、及びポリマーの末端二重結合にラジカルが付加されて連鎖反応が進行する。この時、ポリマーよりモノマーの反応性が高いと、モノマー間でのみ反応が進み、粒子状のゲルとなる。

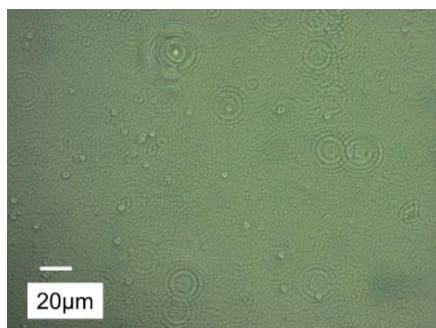


図 2.2 ボールレンズ形成の確認(光学顕微鏡による塗膜面内観察)

図 2.3 は高分子層構造を形成した 200 $\mu\text{m}$  厚のフィルムの断面をナイフで切り出し、フィルム上部を電界放出型走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製, S-4700)で観察した写真である。樹脂層の上部に粒状の凝集体(核)のようなものが見られ、これはボールレンズの一部を捉えたものであると考える。そして、ボールレンズの下に縦に縞模様が伸びている。これが成長した層状構造であると考えられ、どちらも推定機構と整合している。また、樹脂層の上部では層状構造どうしが下部方向へ成長する過程でぶつかり、結合したように見える観察結果も得られた。

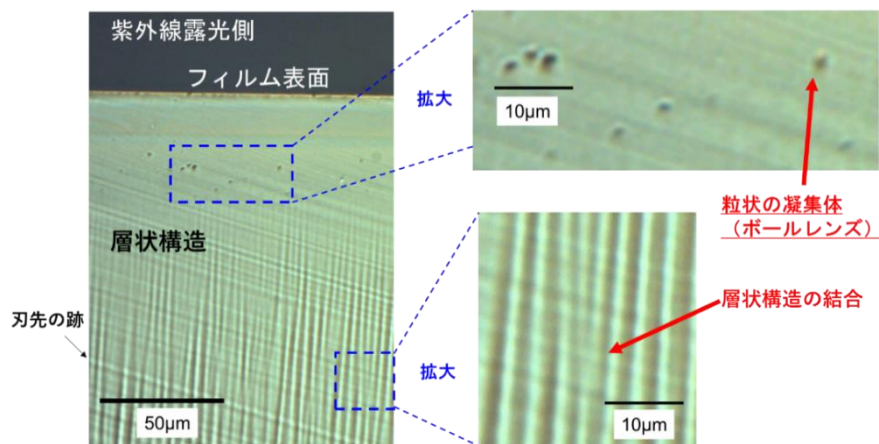


図 2.3 ボールレンズ形成と層の結合の確認(断面電子顕微鏡観察)

先行文献<sup>[76]</sup>には棒状の紫外線光源を用いた際に層状構造が形成される事が示されている。図 2.4 に示すように、棒状光源とボールレンズを抽出してその関係性を考えると、高分子構造が層状になるのは棒状光源の長軸方向と短軸方向におけるボールレンズからの見込み角の違いの影響であると推察される。実際に樹脂層全体の断面を観察すると、上部の層間隔は 1~3 $\mu\text{m}$  であるのに対し、下部は 4~6 $\mu\text{m}$  と徐々に広がる様子が観察される。



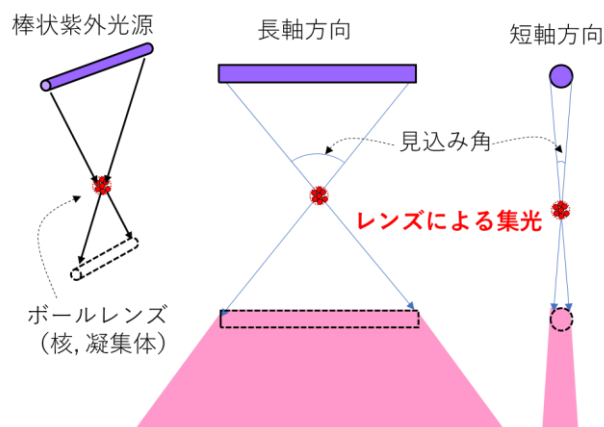


図 2.4 層状構造形成と見込み角

フォトマスクを用いずともこのような層状構造が自己組織化的に、そして高・低屈折率層が交互に概ね一定の層間隔で繰り返されるように形成される理由について次のように考察する。高屈折率モノマーと低屈折率ポリマーの混合液に紫外線を露光すると、高屈折率なボールレンズが形成され、その下にも高屈折率モノマーが連鎖的に重合する。言い換えると、高屈折率モノマーが選択的に反応に消費されながら層状構造が形成される。そのため、図 2.5 に示すように層の周囲には低屈折率ポリマーが多く存在し、濃度分布が生じる。低屈折率ポリマーの濃度が高い領域では粘性が高く、残存する未反応の高屈折率モノマーの移動が制限される。そのため、層状構造が密にはならず、一定の層間隔になると考えられる。樹脂層上部では多数のボールレンズから成長を開始した初期の層状構造がぶつかり合うが、構造形成に寄与する高屈折率モノマーの数は限られており、濃度が低いと構造を形成しながら成長する事が出来ない。従って、2 つの構造が結合、あるいは片方の成長が停止する事で、下部に向かい一定の間隔で安定するため、図 2.3 では樹脂層の上部では層状構造どうしが成長の過程でぶつかり、結合したように見える観察結果が得られたものと考えられる。

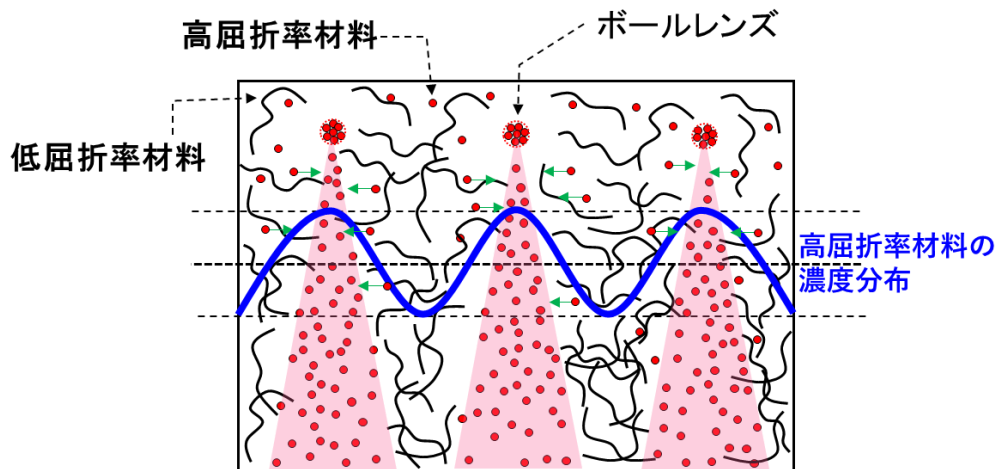
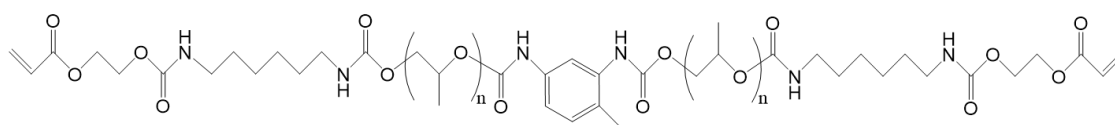


図 2.5 濃度分布による層間隔決定の概念図

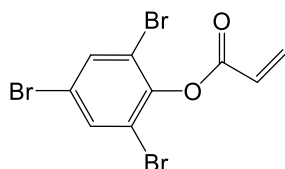
## 2.3 紫外線照射による作製方法

### 2.3.1 棒状光源下での高分子の硬化挙動

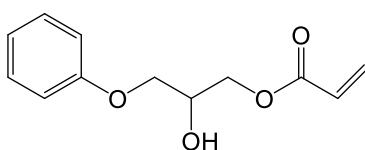
高分子層構造を形成するための紫外線照射方法を理解するために、まずは棒状光源を備えた一般的な紫外線照射装置を用いて、硬化挙動を観察する事とした。紫外線照射を利用したロール状のフィルム製品の連続生産には、幅方向で比較的均一な紫外線の照射が可能な棒状光源が広く用いられるため、これを光源として選択した<sup>[77]</sup>。使用する樹脂組成としては、高分子層構造が形成される事が既知である従来の組成物を再現して用いた<sup>[78]</sup>。具体的には図 2.6 に示すように、重量平均分子量約 3000 の PPG (ポリプロピレングリコール) 2mol に対し、0.3mol の TDI (トルエンジイソシアネート) と 2.7mol の HDI (ヘキサメチレンジイソシアネート)、及び 2mol の HEA (2-ヒドロキシエチルアクリレート) との反応によって得たポリウレタンアクリレートオリゴマー 39.4wt%、2, 4, 6, トリプロモフェニルアクリレート 29.6wt%、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート 29.6wt%、及び 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン (Omnirad 1173) 1.4wt% を 70°C で加熱混合したものを樹脂組成物の材料として用いた。



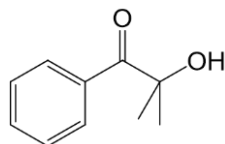
(a) ウレタンアクリレートオリゴマー : 39.4wt%



(b) 2, 4, 6 トリブロモフェニルアクリレート : 29.6wt%



(c) 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート : 29.6wt%



(d) 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン : 1.4wt%

図 2.6 実験に用いた従来の高分子層構造形成用樹脂

用意した常温の樹脂組成物を  $100\mu\text{m}$  の PET フィルム上にコーティング用フィルムアプリーケーターを用いて均一に塗布し、 $150\mu\text{m}$  厚の塗膜を形成した。これを耐熱黒色マット塗装を施した  $2\text{mm}$  厚の SUS (Steel Use Stainless) 板上に乗せ、棒状光源の下に静置した。紫外線を照射する装置には紫外線照射露光装置 (アイグラフィックス社製, US0451) を用いた。集光型コールドミラーの付いたランプボックスに、ランプ長  $475\text{mm}$ 、発光長  $375\text{mm}$  の高圧水銀ランプ (アイグラフィックス社製, H045-L31) を設置した。コールドミラーで反射した紫外線はランプ下  $100\text{mm}$  の位置で集光する設計となっている。ランプから塗膜までの距離  $200\text{mm}$ 、ランプ出力  $2.25\text{kW}$  とし、ランプ温度が安定した後  $4$  秒間露光した。照度は  $57.38\text{mW}/\text{cm}^2$ 、積算光量は  $224.29\text{mJ}/\text{cm}^2$  であった。次に、硬化させた塗膜の上から  $50\mu\text{m}$  の PET フィルムをラミネートし、紫外線照射露光装置 (アイグラフィックス社製, ECS401G) を用いてランプ出力  $4.0\text{kW}$ 、ランプ高さ  $155\text{mm}$ 、コンベア移動速度  $0.55\text{m}/\text{min}$ 、

照度  $220\text{mW/cm}^2$ 、積算光量  $212\text{mJ/cm}^2$  の条件で照射する事で最終硬化させた。再度硬化の処理を行うのは、空気に暴露した紫外線照射の場合、酸素阻害の影響を受けて表面近傍が硬化しきらないためである。得られた硬化物を目視観察したところ、①未硬化領域、②不透明性がある領域、③わずかに不透明性がありつつも透明に近い状態で硬化した領域の 3 種類に分類する事ができた。

棒状光源から発せられる紫外線を短軸方向から見ると、図 2.7 に示すように棒状光源から放射状に直接発せられる紫外線(以下、直接光と呼ぶ)と、集光型コールドミラーで反射した紫外線(以下、反射光と呼ぶ)の 2 種類から成る。一方、棒状光源の長軸方向においては、光の方向性に規則性はない。

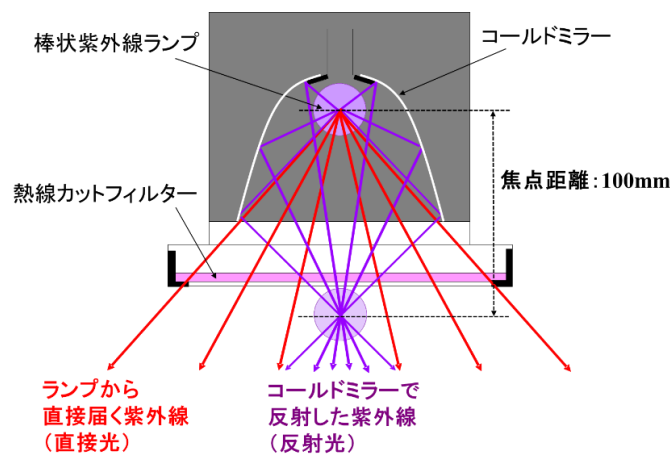


図 2.7 集光型コールドミラー付き棒状光源を用いた紫外線照射装置内の、断面模式図と紫外線の光路の概略

静止照射した塗膜の硬化状態、及び透明性の違いと、棒状光源を短軸方向から見た際の紫外線の光路との関係を図 2.8 に示す。①は紫外線が届かず硬化しなかった事を示している。直接光のみが照射された場所では、硬化した膜は斜め方向から観察すると光散乱で不透明となる領域②が現れた。反射光と直接光が混在する場所では、③の領域で示すように、不透明性は発現しなかった。これらの結果から、異方性拡散を得るためには棒状光源を短軸方向から見た際、つまり実

際の製造時における生産の進行方向において、直接光と反射光が混在しない、あるいは両方の光が混在していても平行性が高い紫外線を照射する必要があると考えられる。

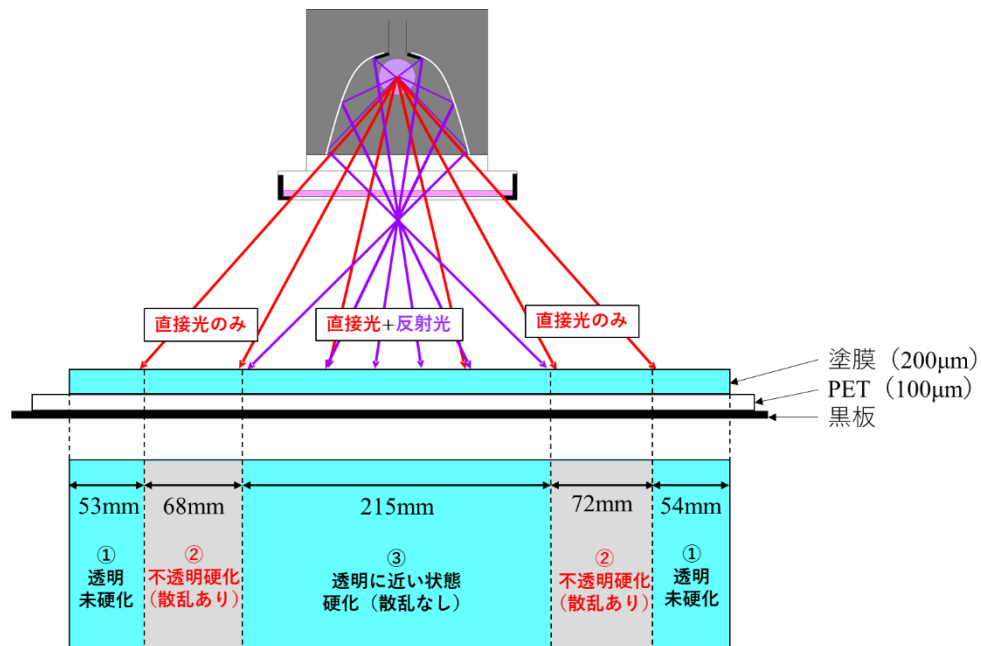


図 2.8 静止照射後の塗膜の状態と、紫外線の光路との関係 (ランプ高さ 200mm)

次に、ランプ直下は直接光と反射光の角度が比較的揃っているにもかかわらず、不透明となる領域が得られなかった原因は照度にあると推測した。そこで先程の静止照射実験系における熱線カットフィルターの上に、紫外光の強度を約 75%カットする減光フィルターを配置して同様の実験を行った。照度は  $18.44\text{mW}/\text{cm}^2$  まで低下し、積算光量は露光時間を調整する事で  $197.48\text{mJ}/\text{cm}^2$  として、先程の実験における光量と概ね合わせた。その結果、図 2.9 に示すように、ランプ直下にも②の領域が発現した。この結果から、異方性拡散を得るためには低照度な紫外線を照射する事も重要な要素の一つである事がわかった。しかし、得られた塗膜の不透明性発現の程度が低かったため、直接光と反射光が混在している事の影響について追加検証が必要であると考えた。

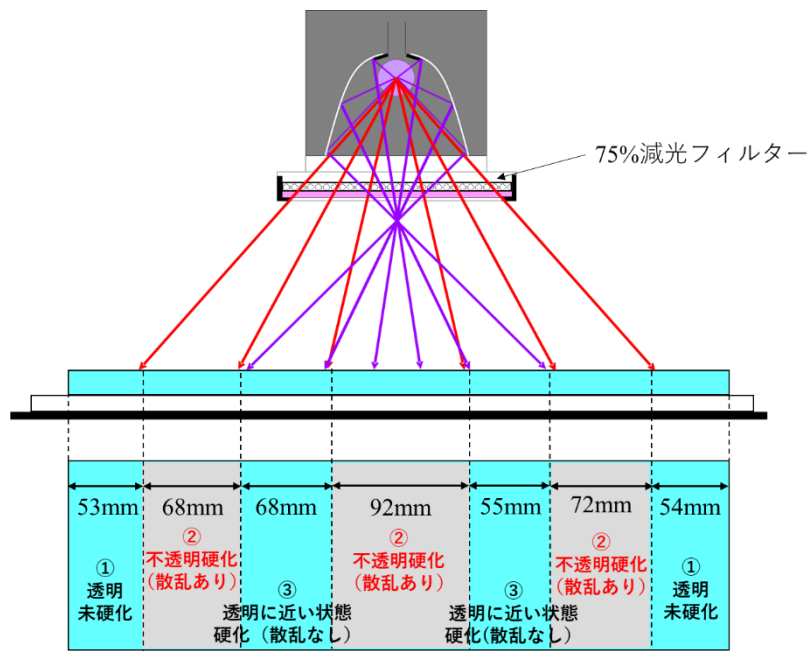


図 2.9 静止照射後の塗膜の状態と、紫外線の光路との関係  
(ランプ高さ 200mm, 75%減光フィルター)

減光フィルターを利用する以外に、ランプ高さを上げ、塗膜とランプの距離を広げる事によっても照度を下げることができる。また、図 2.10 に例示するように、ランプ高さを高くすると、ランプ下の同位置における直接光と、コールドミラーの焦点を通過してくる反射光との角度差は低減する。

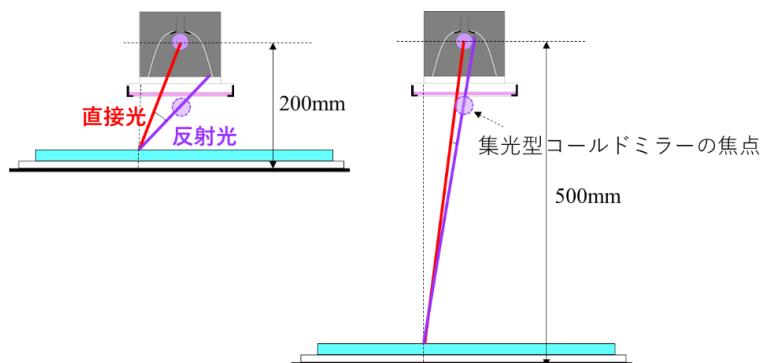


図 2.10 ランプ下同位置における、直接光と反射光の角度差へのランプ高さの影響

そこで、先程の静止照射実験系におけるランプ高さを 500mm まで上げ、75%減光フィルター有無で実験を行った。照射エリアが広がるため、塗膜を 3 枚作製し、並べて静止照射した。その結果、75%減光フィルターの有無にかかわらず、図 2.11 に示すように紫外線が照射された場所は不透明性に差異があるものの、全体的に不透明となる領域②が現れた。ランプ高さ 500mm, 75%減光フィルター無しの場合、照度は  $15.64\text{mJ}/\text{cm}^2$  であり、ランプ高さ 200mm, 減光フィルター有りの場合との照度差が小さい事から、直接光と反射光の向きが揃う事も重要である事がわかった。

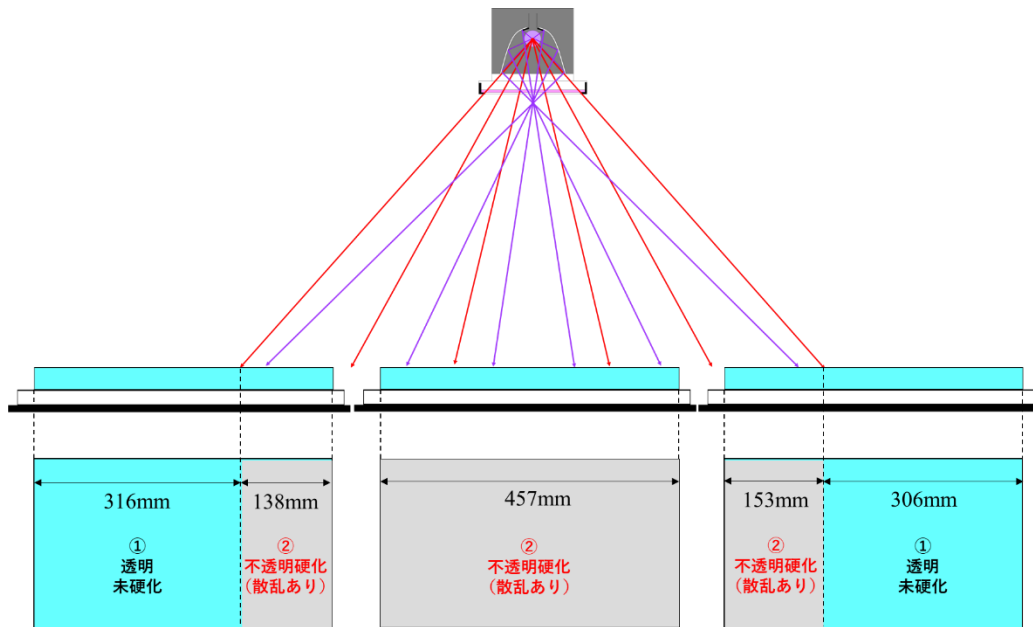


図 2.11 静止照射後の塗膜の状態と、紫外線の光路との関係(ランプ高さ 500mm)

ここまでの実験条件と、ランプ直下の不透明性発現について表 2.1 にまとめる。不透明性については、作製したフィルム越しに蛍光灯を見た際の見え方を目視にて判定した。蛍光灯の像が見え難くなるほど、不透明性の発現が良好と判断した。

表 2.1 静止照射実験条件とランプ直下の不透明性

	ランプ 出力	ランプ 高さ	75%減光 フィルター	露光 時間	ランプ直下		
					照度	積算光量	不透明性
単位	kw	mm	—	秒	mW/cm <sup>2</sup>	mJ/cm <sup>2</sup>	—
Sample 1	2.25	200	なし	4	<b>57.38</b>	224.29	×
Sample 2			あり	12	<b>18.44</b>	197.48	△
Sample 3		500	なし	15	<b>15.64</b>	205.22	△
Sample 4			あり	52	<b>5.44</b>	200.97	○

ランプ高さを 500mm とし、75%減光フィルターを取り付けた場合、照度は 5.44mW/cm<sup>2</sup>まで低下した。その結果、目視評価におけるランプ直下の不透明性は最も良好な結果となった。これらの実験から、従来の樹脂組成において異方性拡散を得るためには、紫外線が低照度である事と、直接光と反射光の角度差が小さい事の両方が重要である事がわかった。

### 2.3.2 棒状光源からの直接光取り出し

前節の実験結果から、良好な光散乱性、すなわち不透明性を得るためには低照度である事と、塗膜に入射する紫外線の方向が生産ラインの進行方向において揃っている事が重要であることを確認した。本節では更にフィルムの不透明性を向上させるために、ランプ下に遮光スリットを設けて直接光を取り出す検討を行った。

ランプボックスから直接光のみを取り出す方法として、まず初めに図 2.12 に示すようにランプ下に遮光板を設置する事を考えた。本方法であれば反射光を遮光板で遮る事で、片側の直接光のみを確実に取り出す事ができる。しかし、低照度の紫外線照射で塗膜を硬化させながら連続で生産するためには、なるべく照射距離と時間を長くし、より高い光量を得た方が良い。積算光量の観点から、照射距離が長い遮光方法を検討する必要があると考えた。

そこで、直接光と反射光を必ずしも分離する必要はなく、塗膜に入射する紫外線の角度が揃っ



ている事が重要であるとの実験結果から、図 2.13 に示すようなハの字型の遮光スリットをランプ下に設置する方法を考案した。この方法は完全に直接光だけを分離しているわけではないが、塗膜に対し入射角度の揃った紫外線を照射する事が可能である。また、図 2.12 に示した遮光板による方法よりも開口が広い為、照射距離を長くする事が可能である。遮光スリットはランプに非常に近い位置に設置するため、450°Cの高耐熱性を有す日鉄日新製鋼(株)社製 2mm 厚のアルスター鋼板を材質として選定し、黒色耐熱塗装を施したものを加工して作製した。その際、熱線カットフィルター、及び 75%減光フィルターが設置可能な機構とした。

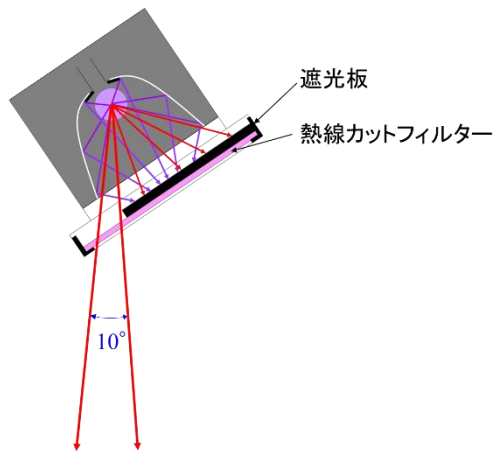


図 2.12 遮光板による直接光取り出し

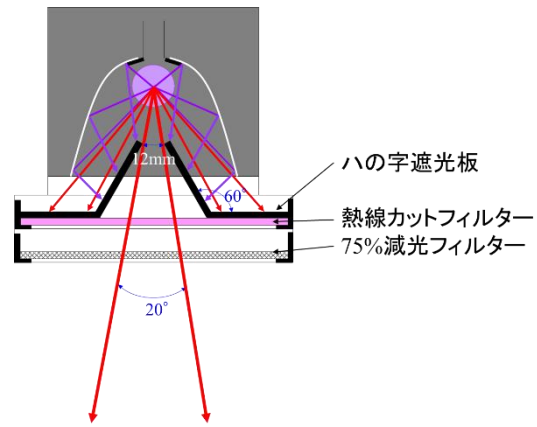


図 2.13 ハの字遮光スリットによる直接光取り出し

ランプ下にハの字遮光スリットを設置し、ランプ高さ 500mm、75%減光フィルター有無で、これまでと同様の紫外線静止照射実験をおこなった。その結果を表 2.2 に示す。ハの字遮光スリットを設置する事で、照度が  $5.44\text{mW}/\text{cm}^2$  から  $3.94\text{mW}/\text{cm}^2$  に低下した (Sample 5)。反射光の大部分が遮光板によって遮られ、直接光が取り出された事で照度が低下したと考える。不透明性について目視評価を行ったところ、Sample 4 よりも良好な不透明性を示した。これは塗膜に入射する紫外線が直接光であり、作製の進行方向における角度が更に揃った影響も大きいと考えた。Sample 6 では 75%減光フィルターを設置する事で照度が  $1.08\text{mW}/\text{cm}^2$  まで低下したが、不透明性は 75%減光フ

フィルターを設置しない方が良好な結果であった。これまで照度が低いほど不透明性が良化する傾向であったが、不透明性発現に適した照度範囲が存在する事を示唆する結果が得られた。

表 2.2 ハの字遮光スリットを取り付けた静止照射実験条件とランプ直下の不透明性

	ランプ 出力	ランプ 高さ	75%減光 フィルター	照射 時間	ランプ直下		
					照度	積算光量	不透明性
単位	kw	mm	—	秒	mW/cm <sup>2</sup>	mJ/cm <sup>2</sup>	—
Sample 5	2.25	500	なし	50	<b>3.94</b>	203.66	◎
Sample 6			あり	188	<b>1.08</b>	199.84	○

### 2.3.3 量産に向けた紫外線照射光学系

前節までは静止照射で実験を進めてきたが、Roll to Roll で連続生産するためには、塗膜を搬送しながら紫外線を照射する必要がある。また、2.5 節で新規樹脂組成を検討するにあたり、紫外線照射条件を固定する必要がある。そこで、Sample 5 を作製した条件（ハの字遮光スリットをランプ下に設置、75%減光フィルターなし）を利用した光学系を検討した。図 2.14 に考案した紫外線照射光学系の概略を示す。不透明性が発現する視認角度領域は、塗膜に入射する紫外線の角度によって変化すると文献<sup>[73]</sup>から、ハの字遮光スリットを設置した状態でランプボックスに 10°の角度を付け、塗膜への入射角も 10°となるようにする事で、光の入射角と層構造の傾斜角の相関を明確に考察できるようにした。この時、搬送が進んで行く方向を X 軸とし、この進行方向に対向するように紫外線を入射させた。また、塗膜の上部 50mm の位置に遮光板を設置し、塗膜への入射角や積算光量の制御を可能とした。

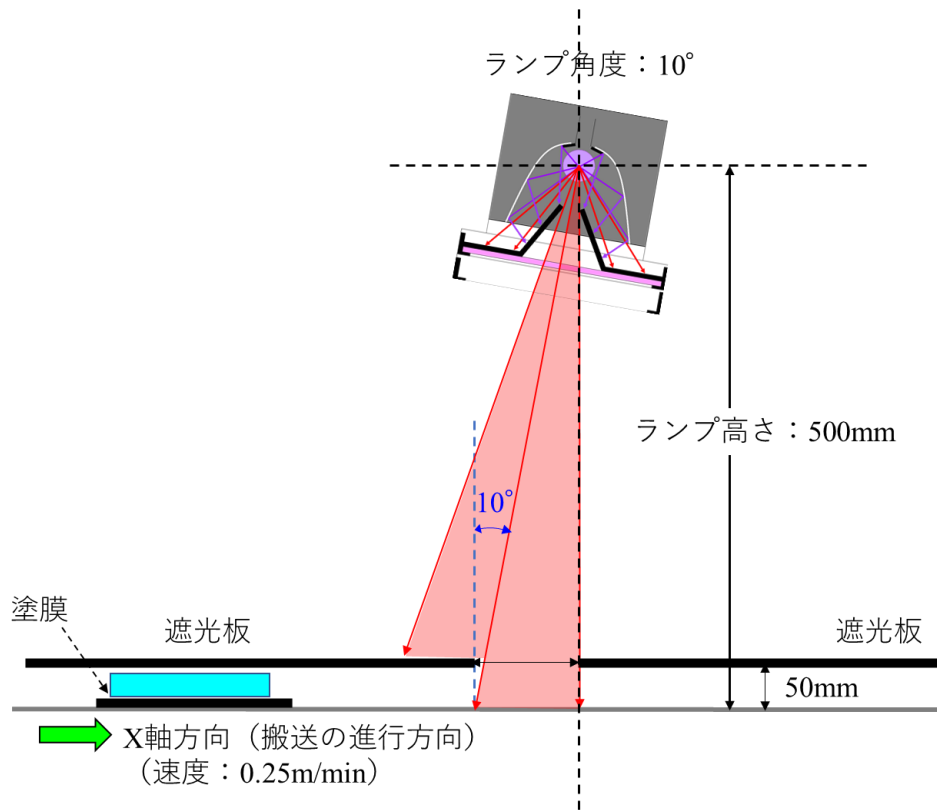


図 2.14 連続搬送が可能な紫外線照射光学系の概略

比較のため、従来の組成液の膜厚を種々変化させて塗布し、搬送速度 0.25m/min で紫外線照射エリアを通過させた。この時、照度は 3.20mW/cm<sup>2</sup>、光量は 80.13mJ/cm<sup>2</sup>であった。表 2.3 に移動照射実験の主条件と不透明性の目視評価結果を示す。同表より、静止照射実験では膜厚 150μm で不透明性評価結果が良好であったが、移動しながらの照射に変更したところ、性能が低下する傾向を示した。本実験より、搬送速度と膜厚も不透明性の発現に影響すると予想された。従って、2.5 節の新規樹脂組成検討は塗膜の厚みを、搬送硬化での工程に適した約 200μm とし、図 2.14 に示した光学系にて実験を進める事とした。

表 2.3 移動照射実験の主条件とランプ直下の不透明性

	ランプ 高さ	ライン 速度	紫外線 入射角	膜厚	ランプ直下		
					照度	積算光量	不透明性
単位	mm	m/min	°	μm	mW/cm <sup>2</sup>	mJ/cm <sup>2</sup>	-
Sample 7				<b>100</b>			Δ
Sample 8				<b>150</b>			○
Sample 9	500	0.25	10	<b>170</b>	3.20	80.13	○
Sample 10				<b>210</b>			◎
Sample 11				<b>245</b>			◎

## 2.4 高分子層構造フィルムの評価方法

### 2.4.1 不透明性の角度依存性の評価

ここまで、不透明性について目視で評価を進めてきたが、再現性や精度を確保するためには、定量的に数値で比較する必要がある。そこで、光入射角度可変のヘイズメーター(村上色彩光学社製, HM-150N)を用いて計測する事で、不透明度合い、及び不透明性が発現する視認角度領域の定量測定を試みた。ヘイズとは曇価、あるいは曇り度の事であり、不透明度合いを示す光学物性である。

一般的なヘイズメーターは、試料と検出器(積分球付き)が接触した測定系であり、試料に入射して透過、あるいは拡散しつつ検出器側へ出射した光をすべて開口から取り込み計測する機構となっている。試料に入射した光のうち、前方へ出射した光の割合が全光線透過率(Total Transmittance ;  $\tau_t$ )であり、平行光成分(Parallel Transmittance ;  $\tau_p$ )と、拡散光成分(Diffuse Transmittance ;  $\tau_d$ ) から成る。ヘイズは全光線透過率のうちの、拡散光成分を数値化したものであり、式 2.1 で表される。

$$\text{ヘイズ} = \tau d / \tau t \times 100 \quad \dots\text{式 2.1}$$

一方、光入射角度可変のヘイズメーターは図 2.15 に示すように、試料と検出器の入口開口との距離を 40mm 離し、光源から出た光が垂直に試料面へ入射する角度を 0°とすると、試料角度を-70°から+70°の範囲で 1°ずつ変化させながらヘイズを測定する。この時、試料面に入射する光束の中心と入口開口の端部との角度は±14.0°である。本測定系においては、 $\tau t$  は白板で出口開口を閉じ、入口開口から±14.0°以内の角度で侵入した散乱光のすべてを、積分球の底部にある受光素子で計測した全光線透過率となる。また、 $\tau d$  は出口開口の白板を開き、全光線のうち±3.2°以内の角度でライトトラップボックスへ侵入した平行光成分を除いた、拡散光透過率である。しかし、測定対象が強い拡散性を有し、入口開口よりも大きな角度に散乱する場合、一部の光は検出器へ侵入しない事になる。

この漏れてしまう光の割合は、試料が±14.0°より広い角度に光を拡散する場合や、拡散光分布の形状が円形から直線状に近づくほど高くなる。漏れる光が多いと、前方に散乱した全光線に占める平行光成分の割合が高くなり、ヘイズが低く算出される。本装置はダブルビーム方式を用いており、「測定光」と「参照光」の比を求める事で、積分球の出入口開口から漏れる光や参照光用開口から漏れる光を考慮した測定系となっているが、試料で散乱して検出器側へ入ってこない光までは考慮できない。

従って、本装置を用いた測定は、試料角度ごとの真のヘイズを算出する事ができているとは言えないが、作製した試料の有する不透明領域が何度から何度までといった指標として把握するには有効であると考え、本節以降の評価方法に用いる事とした。

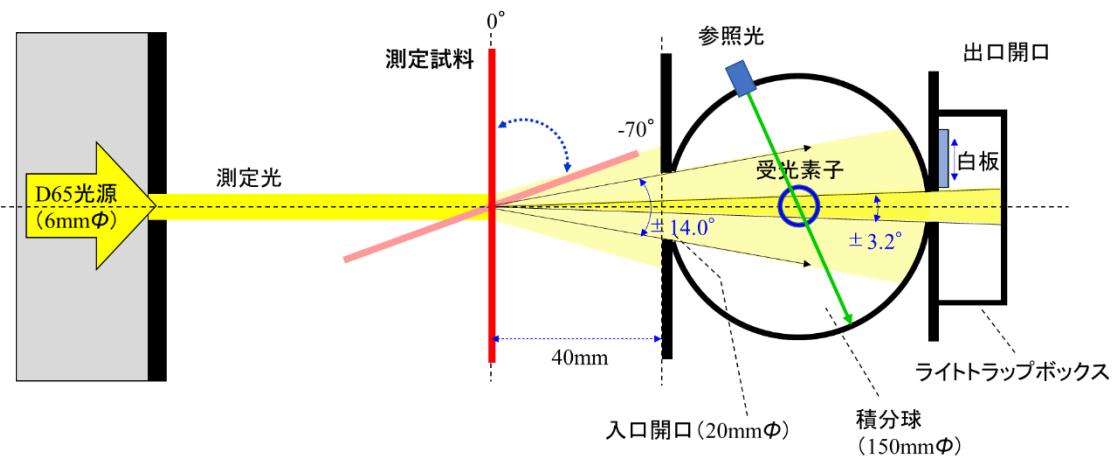


図 2.15 ヘイズ測定方法の概略

本装置を用い、PET100 $\mu$ m 側(非紫外線照射側)から D65 光源の光を入射させ、Sample 3～6 を測定した結果を図 2.16 に示す。各図の横軸は光入射角としたが、実際には試料角度であり、光入射角 0°が試料への垂直入射に相当する。表 2.1 と表 2.2 において最も不透明性が低いと目視評価した Sample 3 は図 2.16(a)に示すように、ヘイズが高い領域内で急激に数値が下がる谷がある事がわかる。不透明性が Sample 3 よりも改善したと判定した Sample 4 と Sample 6 は、各図における谷の深さが若干浅くなっている。そして、目視評価において最も不透明性の発現性が高いと判断した Sample 5 には、図 2.16(c)に示すように特性に谷がない。特性における谷は、ヘイズが低い、つまり平行光成分(直進透過成分)が高い事を示す。これはある角度からフィルム越しに蛍光灯を視認した際、蛍光灯が見えやすいかという目視評価と相関があり、ヘイズ測定結果における特性の谷によっても、不透明性発現を判断する事ができる。

また、あるヘイズ値を不透明性判定の閾値と定義すれば、不透明性が得られる角度範囲を算出する事が可能となる。例えば、ヘイズ 60%を不透明性判定の閾値とすれば、Sample 5 の不透明角度範囲は-4°から+23°、Sample 6 は-7°から+17°となり、Sample 5 の不透明角度範囲の方が広いと判断する事ができる。

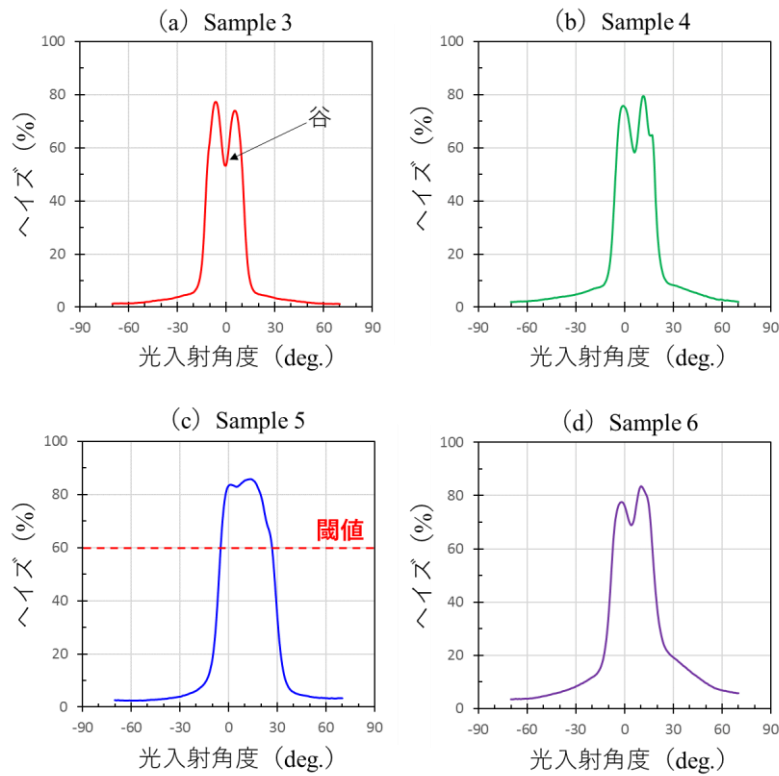


図 2.16 光入射角度を変化させた場合のヘイズ測定結果

なぜ高分子層構造を有する光拡散フィルムの拡散角度領域内に、直進透過の強い角度領域である「谷」が発現するかという点については、次のように考える。高分子層構造をまっすぐな高屈折率層と低屈折率層が交互に並んだ単純モデル化し、幾何光学で捉えた場合、図 2.17 に示すように光の入射角に対する挙動は 3 種類に分類する事ができる。つまり、光が斜めから入射した場合は高低屈折率層界面で屈折を繰り返しながら透過し(図 2.17(a))、微小角入射なら、高屈折率層から低屈折率層界面への入射時に全反射が起きるため、全反射による導光と干渉・回折により一定角度内の散乱が起きる(図 2.17(b))。例えば、屈折率 1.55 の高屈折率層と、屈折率 1.51 の低屈折率層との全反射角は、式 2.2 より  $76.9^\circ$ と計算される。

$$\sin \theta_m = \frac{n_A}{n_B} \quad (n_B > n_A) \quad \dots \text{式 2.2}$$

一方、高分子層構造が非常にまっすぐに形成されている場合、層構造の傾斜に沿った方向から入射する光は、図 2.17(c)のように層構造の界面で全反射せずに、直進透過する割合が高くなる。Sample 3～5に見られた差異は、紫外線照度が高いほど、短時間でまっすぐな層構造が成長し、屈折率差も小さくなった事に起因すると考える。また、低照度にもかかわらず Sample 6 の谷が Sample 5 よりも深くなった事から、層構造が短くなり全反射回数が減る事も、直進透過成分の増加に寄与すると考えられる。

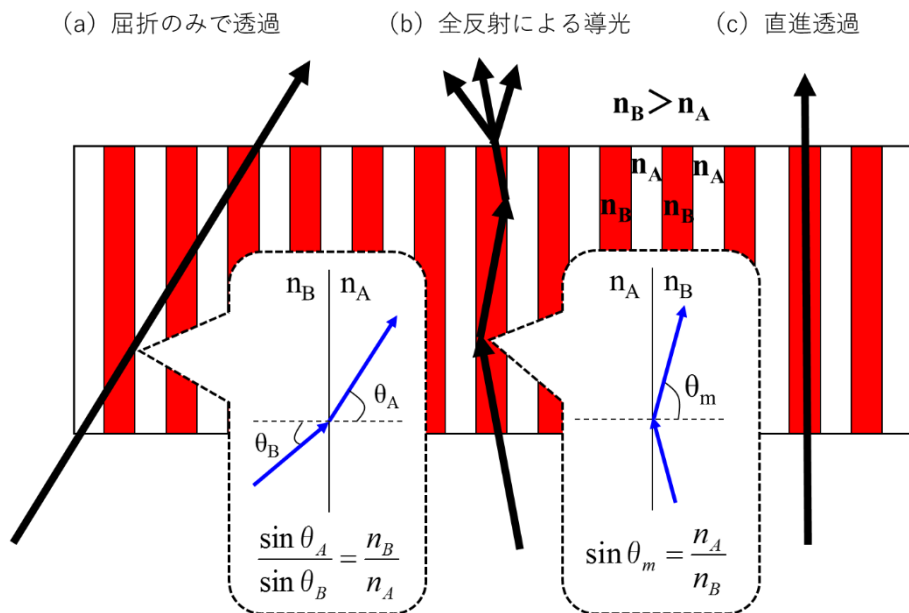


図 2.17 高分子構造内の光の伝搬

#### 2.4.2 拡散透過特性の評価

最も良好な不透明性を発現した Sample 5 を例に、視野角測定器 (Autronic-Melchers 社製, Conoscope) を用いて拡散透過特性を評価した。拡散透過特性の測定系概略を図 2.18 に示す。本装置は、試料に対し白色 LED の微小径平行光 (直径 2mm) を任意の角度から入射させる事が可能であり、試料に入射して前方散乱した光の、角度ごとの輝度を計測し、光拡散分布像のとして画像化する事ができる。



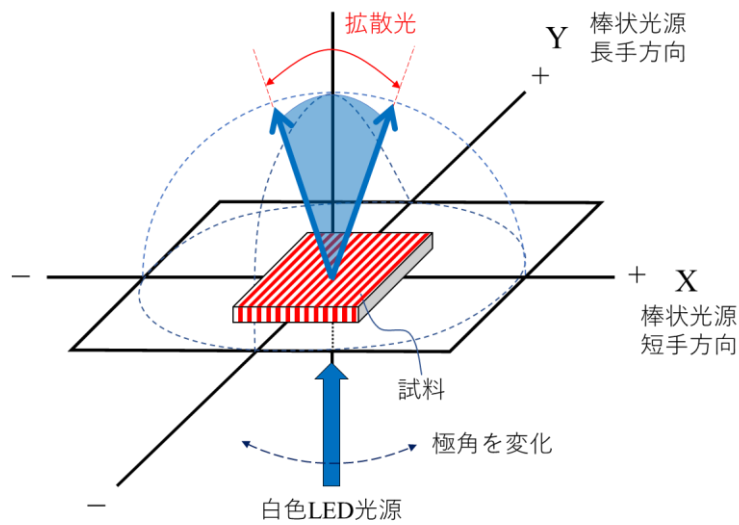


図 2.18 拡散透過特性の測定系概略

作製の進行方向に相当する棒状光源の短軸方向を X 軸，長軸方向を Y 軸とし，極角を变化させて拡散の光源入射角依存性を確認した．極角  $0^\circ$  が，試料面に対して法線方向からの微小径平行光入射となる．図 2.19 に X 軸軸上で極角  $0^\circ$  で測定した拡散光分布，及び X, Y 軸方向における輝度分布を示す．光源の光は試料作製時における非紫外線照射側から入射させた．微小径平行光を入射させて得られる拡散透過光の分布画像は直線状であると共に，輝度分布はガウス分布型ではなく，X 軸の拡散領域における輝度が比較的一定なトップハット型に近い分布となる特徴を確認した．

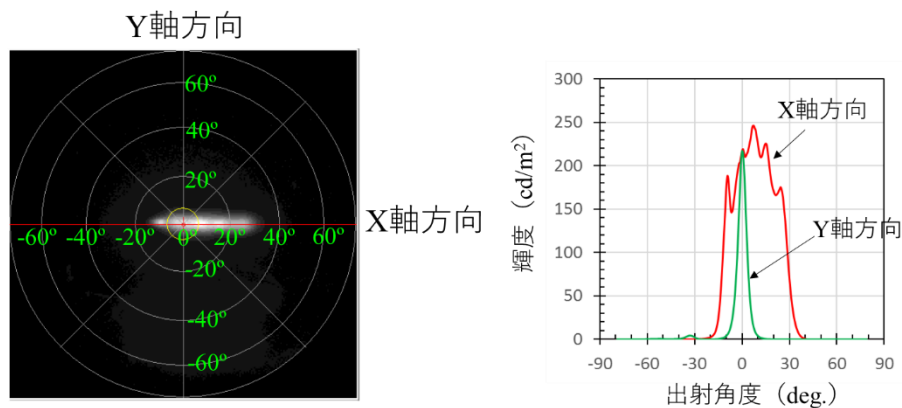


図 2.19 Sample 5 の光拡散分布，及び輝度分布 ( $0^\circ$  入射)

次に, Sample 5 について, X 軸における入射角(極角)を $-30^{\circ}$ から $+10^{\circ}$ まで  $5^{\circ}$ 間隔で変化させた際の拡散分布像を図 2.20 に, その輝度分布を図 2.21 に示す. 両図より, 拡散が起きる角度領域内での入射に対してはトップハット型の拡散を示すが, 境界付近の入射に対しては直進光が増加しつつ拡散の均一性が崩れる. そして, 更に角度が外れると直進透過するようになるのがわかる. つまり, 高分子層構造を有する光拡散フィルムは, トップハット型の直線状拡散と, 直進透過が切り替わるという異方性を有するフィルムである.

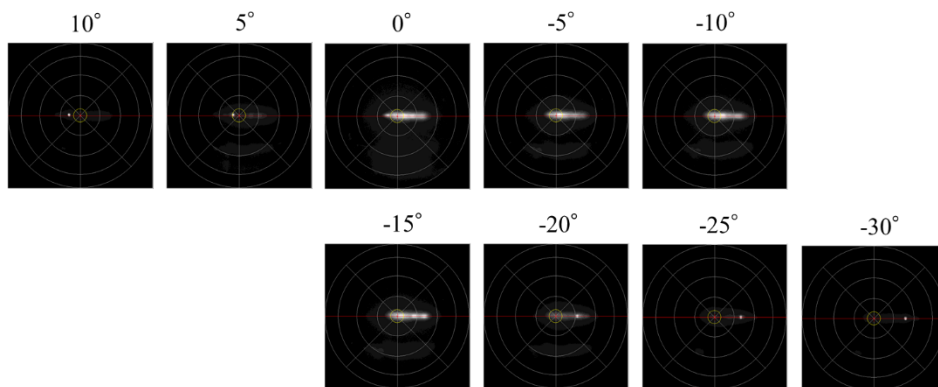


図 2.20 Sample 5 の拡散分布の X 軸における光源入射角依存性

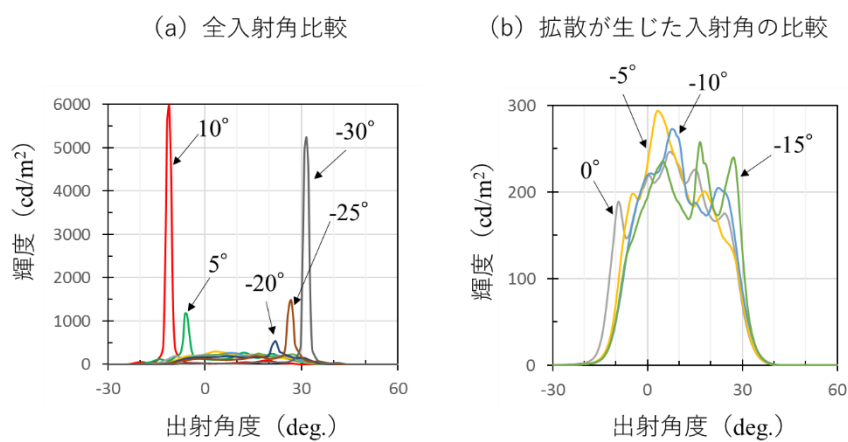


図 2.21 Sample 5 の X 軸輝度分布の光源入射角依存性

また, 拡散が発現した入射角 $-15, -10, -5, 0^{\circ}$  を比較した図 2.21 (b)を比較すると, 微小径平行

光の入射角が異なるにもかかわらず、拡散光の出射角度範囲が同じである。微粒子を添加した光拡散フィルムでは一般的に、入射角に沿った方向を中心としたガウス分布型の拡散透過するため、この光学現象は非常に特徴的である。

続いて Sample 5 について、Y 軸における入射角(極角)を $-10^{\circ}$ ,  $-5^{\circ}$ ,  $0^{\circ}$ ,  $+5^{\circ}$ ,  $+10^{\circ}$ で変化させた際の拡散分布像を図 2.22 に示す。両図より、Y 軸での入射角の変化に対しては直線状の拡散光分布の幅を保ちながら、入射角へ応じた直進方向へシフトする事を確認した。入射極角が大きくなるにつれて直線状の拡散に揺らぎが見られるのは、入射光が高分子層構造に対して完全に平行には入射しておらず、関与する層の数が増えるため、もしくは長く層内を透過するためであると考えられる。

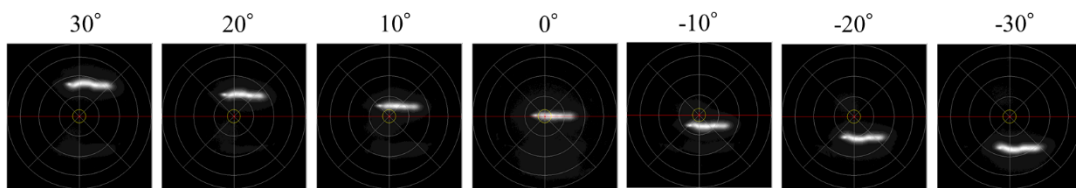


図 2.22 Sample 5 の拡散分布の Y 軸における光源入射角依存性

### 2.4.3 高分子層構造観察

特殊な直線状の光拡散を示すフィルムの高分子層構造を、角度可変スライサー(日本分光, HW-1)を用いて断面を切り出し、光学顕微鏡(KEYENCE 社製, VHX-1000)の反射モードで観察した。図 2.23 に Sample 3~6 の X 軸方向断面を観察した結果を示す。画像上部の PET50 $\mu\text{m}$  側が紫外線照射側である。Sample 3 と 4 の断面画像には樹脂層にまっすぐな縦方向の縞があるのを確認する事ができ、2つの画像に明確な違いは見られない。縞の周期に関しては、上方は1~3 $\mu\text{m}$ 程度と狭く、下方は4~6 $\mu\text{m}$ 程度まで徐々に広がっている。一方、Sample 5 の縞の下部には揺らぎがあり、まっすぐな縞ではない点が Sample 3, 4 と異なる。この揺らぎが直進する平行光を乱し、図 2.16 の角度可変のヘイズ測定における Sample 5 の不透明性向上に寄与したと推察する。

次に、Sample 6 の上部には縞のない暗い層があり、その下に明るい層がある。更にその下からま

つすぐな縞が形成されており, Sample 3, 4 より縞の明暗がはっきりとしている. Sample 6 における上部の明暗の層は, 照度が最も低い条件であったため表層近傍が硬化せず, 低屈折率と高屈折率の各材料が短時間で上(暗)と下(明)の2層に分離したと考える. 低照度の紫外線照射により層構造形成(分離による屈折率差拡大)は進むが, 構造の長さが短くなったため, 結果的に Sample 5 よりも不透明性が低下したと考える. これら断面の特徴と, 図 2.16 の拡散性に関する結果を照らし合わせると, 層構造の観点から次のように考察する事ができる. 不透明性を発現する角度領域の範囲や広さ, 及び拡散の均一性は, 材料の分離の程度に起因する縞の明暗コントラスト(屈折率差)や層構造の長さ, 揺らぎ, 傾斜と相関がある.

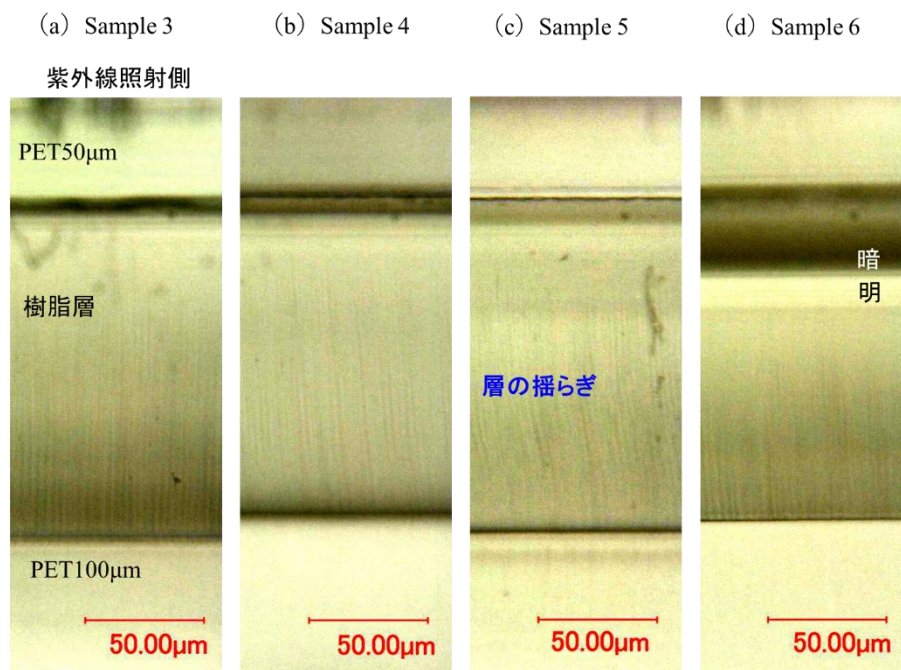


図 2.23 X 軸方向の断面画像比較

Sample 5 について, Y 軸の断面写真を図 2.24(a)に示す. 本画像では縦方向の縞ではなく, 樹脂層下部に横方向の縞が見られる. 図 2.23(c)で Sample 5 の X 軸断面写真では樹脂層下部に揺らぎが見られたため, この影響を受けた断面となっていると考える. 構造の揺らぎの発生や周

期の変化を考慮せず、高分子層構造のモデル図を簡略化して描くと、図 2.24 (b) のように示す事ができる。

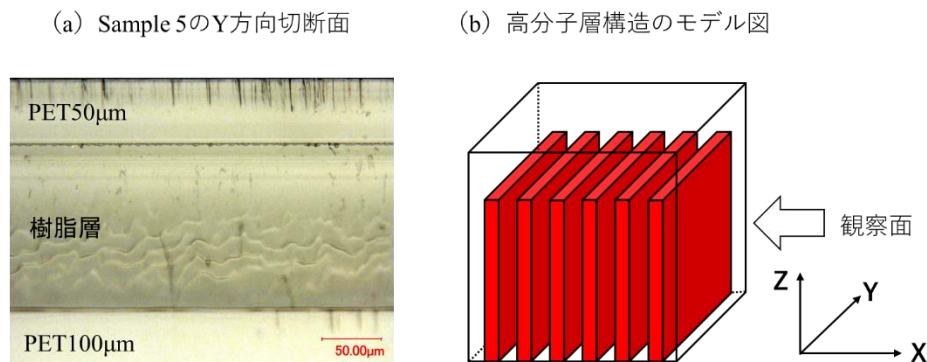


図 2.24 Sample 5 の Y 軸方向の断面画像と高分子層構造のモデル図

このように、ヘイズメーターによる不透明性が発現する角度範囲の把握、視野角測定器による拡散透過特性の把握に加え、フィルム切断面の層構造観察を行う事は、形成した層構造と光拡散性能との相関を考える上で非常に重要である。

## 2.5 新規高分子材料組成の探索

### 2.5.1 高屈折率材料の選択

高分子層構造形成を効率的に進め、従来の樹脂組成<sup>[78]</sup>を用いる場合よりも屈折率差を広げ、光拡散性能を向上させるために、新たな材料組成を検討する事とした。高分子層構造形成に影響を及ぼす材料は、高屈折率、及び低屈折率材料の 2 つが主であり、その分子量、及び分子構造に由来する屈折率、反応性、粘度の差にあると考えられる。本系ではまず初めに、高屈折率材料を選択的に反応させ、光学的なボールレンズを形成しなくてはならない。そのためには混合液中で移動し易く、反応性が高い事が望ましい。従って高屈折材料としてはモノマー（低分子量体）を

選択する事は必須である。従来の樹脂組成では高屈折率材料として 2, 4, 6, トリブロモフェニルアクリレートモノマーが用いられた。硬化前の屈折率は 25°C で 1.567 と高いが、臭素元素(ハロゲン)を含む化合物である。ハロゲンを含む樹脂は燃焼させた際や熱などで分解した際、樹脂中の水素と結びついて毒性、及び腐食性の高いハロゲン化水素を発生させる<sup>[79]</sup>。このハロゲン化水素は酸性雨の原因物質でもあるため、環境配慮の観点から本検討では使用を避ける事とした。

モノマーの屈折率を高める方法は、一般的に分子構造内にフッ素を除いたハロゲン元素(塩素, 臭素, ヨウ素)の導入の他に、硫黄元素, 芳香環(ベンゼン環), 有機金属部位を導入すれば良い事が知られている<sup>[80, 81]</sup>。一方, 低屈折率側の材料として, 系中での分子の動きやすさや反応性を下げるためにオリゴマー, あるいはポリマーを選択すべきである。従来の樹脂組成のように無溶剤, かつ常温で連続塗工が可能な粘度に調整するためには, 高屈折率側の材料自体が低粘度の液状である事, あるいは他の低粘度なモノマーを添加する事が好ましい。従来の樹脂組成で用いられた 2, 4, 6, トリブロモフェニルアクリレートモノマーは常温で固体であるため, これを溶解させるために低粘度な 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート(硬化前屈折率:1.530)を第 3 成分として用いざるを得なかったと考えられる。しかし, 第 3 成分の利用は高・低屈折率材料の分離を妨げ, 高分子層構造と媒体間の屈折率差を下げると考えられる。そこで, 粘度が 150mPa・s(25°C)と低い事から, しばしば反応性の希釈モノマーとして使用され, 芳香環の導入により 25°C で 1.577 まで硬化前の屈折率を高めた *o*-フェニルフェノールアクリレート(以下, OPPA)に着目した。その構造式を図 2.25 に示す。

OPPA は低粘度の液体であるため, 溶解のための第 3 成分を必要としない。従って低屈折率材料, 及び光開始剤を合わせたより単純な系の材料設計が可能となる。高・低屈折率材料をより明確に分離させる事ができれば, 屈折率差が拡大し, 光拡散性を向上させる事ができるとの考えに基づき, 新規材料組成の検討は, 高屈折率材料の種類を OPPA に固定し, 低屈折率材料の分子量や末端官能基等の分子設計による反応性の制御, 及び光開始剤の種類と添加量の最適化を中心に進める事とした。

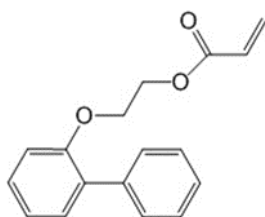


図 2.25 o-フェニルフェノールアクリレート(OPPA)の構造式

### 2.5.2 低屈折率ウレタンポリマーの分子設計

塗膜に紫外線が照射された際、光開始剤からラジカルが発生し、高屈折率モノマーである OPPA を選択に反応させてボールレンズを形成するためには、低屈折率材料の反応性や動きやすさを低く抑える必要がある。このような分子の設計には、従来の樹脂組成と同様にウレタンアクリレート/メタクリレートが適切であると考えた。ウレタンアクリレートの基本構造は図 2.26 に示すように、3 種類の構成材料が有するイソシアネート基と水酸基からウレタン結合を形成し、末端にラジカル反応性基を有する化合物である<sup>[82, 83]</sup>。

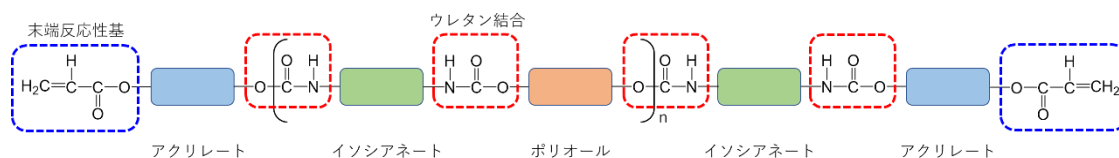


図 2.26 ウレタンアクリレートの基本構造

硬化反応性はアクリレート部位の反応性基の数、あるいはアクリロイル基とメタクリロイル基の違いによって制御する事ができる。反応性基の数が少ないほど、反応性を低く抑える事ができる。また、メタクリロイル基はメチル基(-CH<sub>3</sub>)による立体障害や安定性の高い 3 級ラジカルによって反応性が低い事が知られている<sup>[84]</sup>。従って、アクリレートとしては単官能である HEA (2-ヒドロキシエチルアクリレート) と HEMA (2-ヒドロキシエチルメタクリレート) の 2 種類を選択し、メチル基の有無による影響は実験を通して検証する事とした。

次に、系中での動きやすさはポリオール部位の構造や分子量、及び粘度によって制御する事ができる。ポリオール構造の選択肢は、PPG (ポリプロピレングリコール) や PTMG (ポリテトラメチレングリコール) 等のポリエーテル系、ポリジエチレンアジペートやポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートジオール等のポリエステル系など多岐に渡り、その構造や分子量によって、主に硬化物の硬さを調整する事が可能である。多くの選択肢がある中で、反応性を低く抑える事を考慮し、ポリマー中の水酸基が2個と最少である事、希釈溶剤(有機溶剤)を用いずに最終的な混合液組成を塗工可能な粘度に仕上げる事を考慮し、低粘度な PPG を選択した。その重量平均分子量(Mw)は約 5000 のものを選択し、イソシアネートと反応させたユニット数(n 数)を1~3の間で変化させる事で粘度や官能基量の影響を検討した。

イソシアネートはアクリレートとポリオールを繋ぐ役割であるが、芳香族系は紫外線による黄変が懸念され、脂肪族系は黄変しにくいとポリオールとの反応性が悪く、機械物性や耐熱性の低下が懸念される<sup>[85]</sup>。従って、イソシアネートの種類は脂環族系の IPDI (イソホロンジイソシアネート) に定めて検討する事とした。図 2.27 に検討に用いたウレタンアクリレート/メタクリレート合成原料の構造についてまとめる。

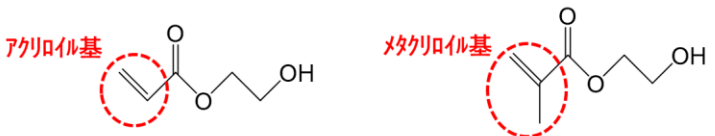
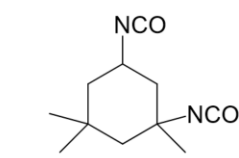
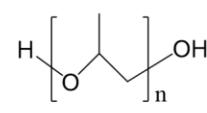
アクリレート/ メタクリレート	 HEA (2-ヒド'ロキシethylアクリレート)      HEMA (2-ヒド'ロキシethylメタクリレート)
イソシアネート	 IPDI (イソホロンジ'イソシアネート)
ポリオール	 PPG (ポリ'プロピ'レング'リコール)      Mw : 5000

図 2.27 ウレタンアクリレート/メタクリレート合成原料の構造式



アクリロイル基とメタクリロイル基の効果の違いを検証するためにアクリレートと HEA と HEMA の 2 種類、粘度と官能基量の影響を検証するために IPDI と PPG のユニット数を 3 種類とし、計 6 種類のウレタンアクリレート／メタクリレートポリマーを付加反応によって重合した。合成方法を簡単に示すと、まず初めに IPDI に重合禁止剤を添加し、40～60℃で攪拌しながら等モルの HEA／HEMA を滴下した。攪拌しながら IR スペクトルのイソシアネート基吸収が初期の 1/2 になったら、ゆっくりと PPG の滴下を開始し、イソシアネート基の吸収が無くなるまで 60～80℃で攪拌する事で重合物を得た。

得られたウレタン化合物 A～F の特徴を表 2.4 に整理する。表からわかるように、IPDI と PPG のユニット数を増やすと分子量が増加し、段階的に粘度を変化させる事ができた。粘度はデジタル回転式粘度計 (VISCOTECH 社製, VISCOLEAD ADV) を用いて測定した実測値である。

表 2.4 ウレタン化合物の特徴

単位	末端反応性基	IPDI/PPG ユニット	設計分子量	粘度 (実測値)
	—	個	—	mPa・s (25℃)
ウレタン化合物 A	アクリロイル基	1	約 5700	20500
ウレタン化合物 B	メタクリロイル基			20500
ウレタン化合物 C	アクリロイル基	2	約 10900	45000
ウレタン化合物 D	メタクリロイル基			48500
ウレタン化合物 E	アクリロイル基	3	約 16100	158000
ウレタン化合物 F	メタクリロイル基			150000

合成したウレタン化合物 A～F を用い、表 2.5 及び表 2.6 に示すように OPPA との重量比率を変化させた混合液を合計 30 種類作製し、光拡散性の発現に有利な重量比率の傾向を検討した。その際、光開始剤は従来の樹脂組成で用いられた Omnirad 1173 (図 2.6 (d)) をまずは用いる事とした。その添加量については、ラジカル反応開始点を増やした方が高分子層構造形成の出発点であるボールレンズ形成が起きやすいと考え、7.4wt% に固定して検討した。OPPA とウレタン化合物と

の良好な重量比率を見出した後、光開始剤種、及び添加量の最適化を行う事とした。

表 2.5 ウレタン化合物検討の混合液組成(1)

単位	高屈折率材料	低屈折率材料	光開始剤
	OPPA		Omnirad 1173
	wt%		wt%
混合液 A1	69.5 (75)	23.1 (25)	7.4
混合液 A2	55.6 (60)	37.0 (40)	
混合液 A3	46.3 (50)	46.3 (50)	
混合液 A4	37.0 (40)	55.6 (60)	
混合液 A5	23.1 (25)	69.5 (75)	
混合液 B1	69.5 (75)	23.1 (25)	
混合液 B2	55.6 (60)	37.0 (40)	
混合液 B3	46.3 (50)	46.3 (50)	
混合液 B4	37.0 (40)	55.6 (60)	
混合液 B5	23.1 (25)	69.5 (75)	
混合液 C1	69.5 (75)	23.1 (25)	
混合液 C2	55.6 (60)	37.0 (40)	
混合液 C3	46.3 (50)	46.3 (50)	
混合液 C4	37.0 (40)	55.6 (60)	
混合液 C5	23.1 (25)	69.5 (75)	

表 2.6 ウレタン化合物検討の混合液組成(2)

単位	高屈折率材料	低屈折率材料	光開始剤
	OPPA		Omnirad 1173
	wt%	wt%	wt%
混合液 D1	69.5 (75)	23.1 (25)	
混合液 D2	55.6 (60)	ウレタン 37.0 (40)	
混合液 D3	46.3 (50)	化合物 D 46.3 (50)	
混合液 D4	37.0 (40)	55.6 (60)	
混合液 D5	23.1 (25)	69.5 (75)	
混合液 E1	69.5 (75)	23.1 (25)	
混合液 E2	55.6 (60)	ウレタン 37.0 (40)	
混合液 E3	46.3 (50)	化合物 E 46.3 (50)	7.4
混合液 E4	37.0 (40)	55.6 (60)	
混合液 E5	23.1 (25)	69.5 (75)	
混合液 F1	69.5 (75)	23.1 (25)	
混合液 F2	55.6 (60)	ウレタン 37.0 (40)	
混合液 F3	46.3 (50)	化合物 F 46.3 (50)	
混合液 F4	37.0 (40)	55.6 (60)	
混合液 F5	23.1 (25)	69.5 (75)	

まず初めに、より広角度の直線状拡散を発現する OPPA とウレタン化合物との重量比率を見出す検討から開始した。評価用試料は、各混合物の塗液を 100 $\mu$ m の PET 上に塗布して厚み 200 $\mu$ m の塗膜を形成し、そこへ図 2.14 で示した条件(ハの字遮光スリット使用, 75%減光フィルターなし, ランプ高さ 500mm, 紫外線入射角 10°, ライン速度 0.25m/min)にて紫外線を照射して、高分子層構造を有する光拡散フィルムを作製した。そして、硬化させた塗膜の上から 50 $\mu$ m の PET フィルムをラミネートし、紫外線照射露光装置を用いてランプ出力 4.0kW, ランプ高さ 155mm, コンベア移動速度 0.55m/min の条件で照射する事で最終硬化させた。これらを光入射角度可変のヘイズメーターで測定し、ウレタン化合物の種類ごとにまとめた結果を図 2.28 に示す。

末端の反応性基がアクリロイル基であるウレタン化合物 A, C, E を用いた系では、OPPA:ウレタンの重量比が 60:40 となるまで、OPPA の増加と共に拡散幅が広がり、75:25 になると急激に狭くなる

傾向を示した。一方、末端反応性基がメタクリロイル基であるウレタン化合物 B, D, F の系では、OPPA:ウレタン=75:25 まで OPPA の増加に伴い拡散幅が広がった。

ウレタン化合物の末端官能基数や反応性、粘度に違いがあっても、OPPA の重量比率が高い方が、広い拡散が得られる傾向であった。この事から、高分子層構造を形成するのに適した OPPA 分子の数が、OPPA:ウレタン=60:40 付近にあり、OPPA が選択的に反応しやすい重量比率となっている事が伺える。

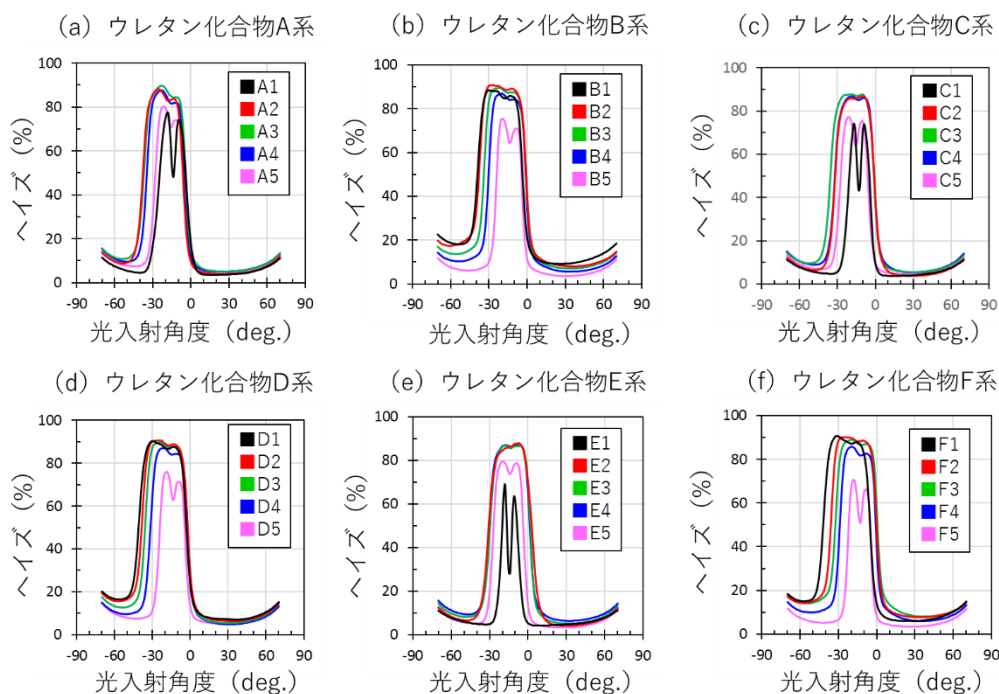


図 2.28 ヘイズのウレタン化合物種, OPPA との重量比率依存性  
 (光開始剤は Omnirad 1173 (7.4wt%) を使用)

各ウレタン化合物の系において、OPPA:ウレタン=60:40 を中心に、広い拡散が得られた組成を抽出し、閾値ヘイズ 60%で拡散幅を算出した結果を表 2.6 に示す。-70°側から 1°ずつ試料角度を変えながらヘイズ測定を行っている事から、ヘイズが 60%となる一側の試料角度を拡散開始角、+側を拡散終了角、開始角から終了角までの角度幅を拡散角度域と定義した。

同表より、末端反応性基がアクリロイル基の場合(ウレタン化合物 A, C, E)、全体的に拡散角度域が狭くなった事から、ウレタン化合物 B, D, F の持つメタクリロイル基は、メチル基の存在がウレタンメタクリレート反応性を抑制する効果があり、OPPA の選択的な反応に寄与したと考えられる。

ウレタン化合物 B, D, F 間では、ウレタン化合物 F が最も設計分子量が高く、末端反応性基数が少ないため、最も OPPA の選択的反応に有利であると推測した。しかし設計分子量 10900 のウレタン化合物 D を用いた系は、差はわずかではあるが最も広い拡散角度域を示した。この結果から、樹脂混合物の粘度が高すぎる、あるいは末端反応性基数が少なすぎると、OPPA の反応にわずかに影響を及ぼす事が伺える。

ウレタン化合物 D を用いた系では、OPPA:ウレタンが 75:25 で広い拡散角度域を示したが、混合液の粘度低下が大きく、厚膜の連続生産には不利である点、及び単官能モノマーの割合が増えすぎるとフィルムの変形やカール、広い幅で生産した際の硬化収縮が懸念されるとの知見から、60:40 が適していると判断した。

表 2.7 閾値ヘイズ 60%で判定した拡散角度域

単位	OPPA:ウレタン	拡散開始角	拡散終了角	拡散角度域
	重量比			
	—	deg.	deg.	deg.
混合液 A2	60:40	-36.81	-7.43	29.38
混合液 B1	75:25	-37.80	-4.52	33.28
混合液 B2	60:40	-36.70	-1.71	34.99
混合液 C2	60:40	-34.48	-2.10	32.38
混合液 D1	75:25	-39.86	-4.10	<b>35.76</b>
混合液 D2	60:40	-37.55	-3.12	<b>34.43</b>
混合液 E2	60:40	-29.45	1.57	31.02
混合液 F1	75:25	-41.00	-6.34	34.66
混合液 F2	60:40	-35.18	-1.16	34.02

次に、混合液 A2~F2 の系について、光学顕微鏡の反射モードによる断面観察によって違いが

見られないかを確認した。反射モードの観察では、明るく見える場所は相対的に屈折率が高く、暗く見える場所は屈折率が低い事を表す。断面観察の結果を図 2.29 に示す。同図からわかるように、末端反応性基がアクリロイル基であるウレタンアクリレートを用いた混合液 A2, C2, E2 は明らかに縞状に見える層構造の明暗のコントラスト差、つまり屈折率差が小さい。これは、アクリロイル基末端では 2 成分の分離が混合液 B2, D2, F2 よりも進行しなかったためと考えられる。一方、メタクリロイル基末端どうしの混合液 B2, D2, F2 間の断面画像を比較したが、縞のコントラスト差や長さ、揺らぎなども同程度であり、明確な違いを見出す事はできなかった。

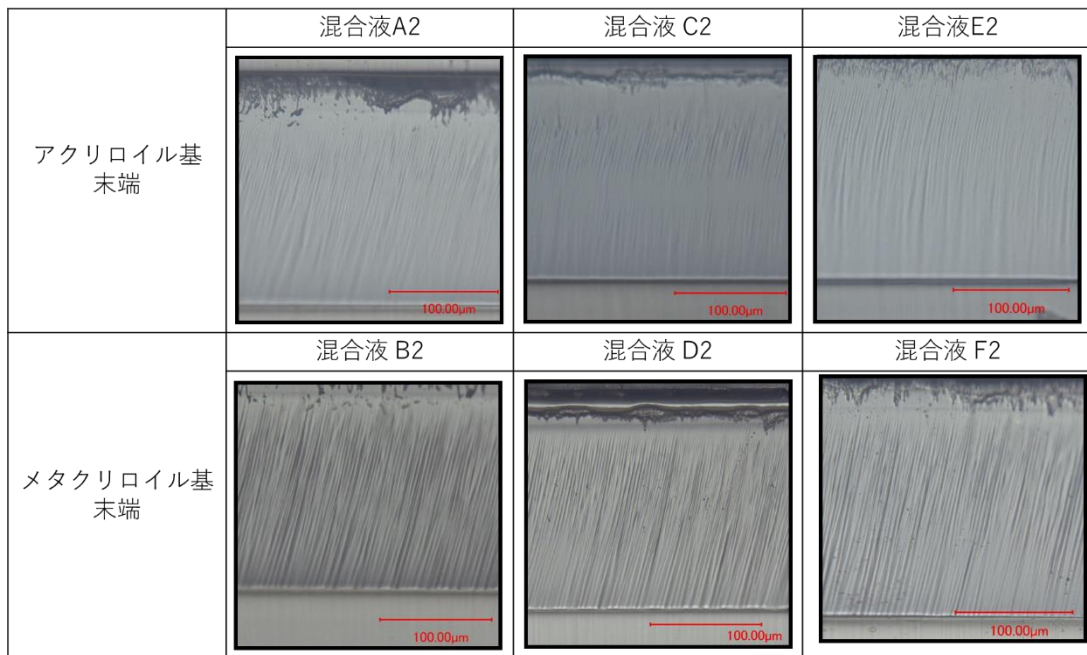


図 2.29 ウレタン化合物種が異なる場合の断面比較

(重量比率は OPPA : 各ウレタン化合物=60:40, 光開始剤は Omnirad 1173 (7.4wt%) を使用)

また、ウレタン化合物 D を用いた系について、OPPA との重量比率ごとの断面を比較する事により、高分子層構造形成への重量比率の影響を確認した。断面観察の結果を図 2.30 に示す。OPPA の重量比率が最も小さい混合液 D5 を見ると、縞のコントラストが非常に低い画像となった。これは、系中で OPPA 分子の数が少ないため、ボールレンズ形成や層状構造の成長に OPPA が選択的に

反応する事ができなかったためであると考え。混合液 D2～D4 には大きな差は見られないが、混合液 D1 はわずかに縞が湾曲しているように見える。混合液 D1 は最も拡散角度域が広がった樹脂組成であるため、高分子層構造の湾曲が、拡散角度域の拡大に寄与した可能性が示唆された。構造の湾曲と、拡散特性との関係については、次章で検討を進める事とした。

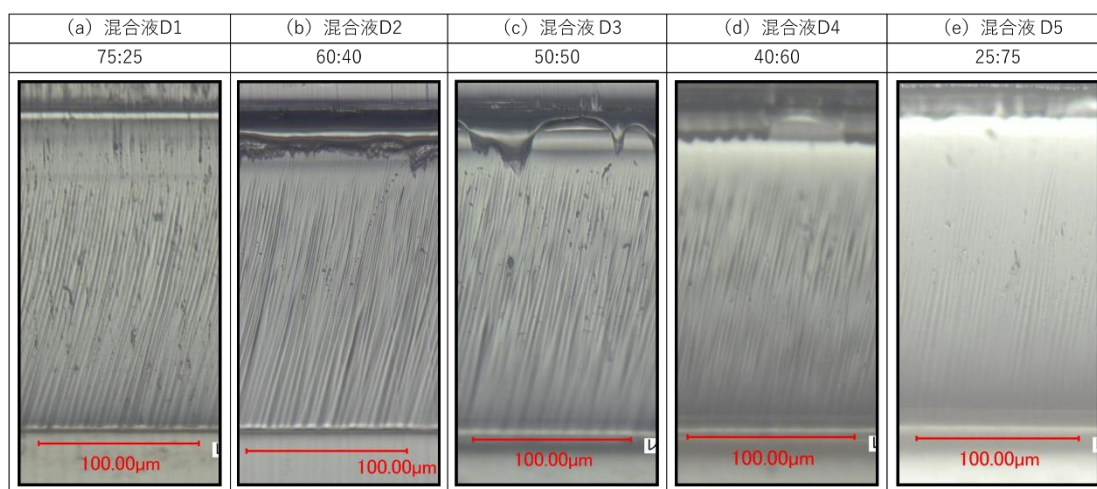


図 2.30 OPPA:ウレタンの重量比率違いの断面比較  
(ウレタン化合物 D 系, 光開始剤は Omnirad 1173, 7.4wt%を使用)

### 2.5.3 光開始剤の導入

前節では、光開始剤の種類は従来の樹脂組成で用いられていた Omnirad 1173 に特定し、その添加量は 7.4wt% に固定して検討を進めた。そして、OPPA とウレタン化合物の重合比率 60:40 が、用意したウレタン化合物の種類にかかわらず、広い拡散角度域を発現する傾向がある事がわかった。本節では、光開始剤の種類と添加量について改めて検討を行った。まず初めに、OPPA と各ウレタン化合物の重量比率を 60:40 に固定し、Omnirad 1173 の添加量依存性を評価した。作製した混合液の組成を表 2.8 及び表 2.9 に示す。

本検討に関しても、各混合液を 100µm の PET 上に塗布して 200µm 厚の塗膜を形成し、そこへ図 2.14 で示した条件(ハの字遮光スリット使用, 75%減光フィルターなし, ランプ高さ 500mm, 紫外線入射角 10°, ライン速度 0.25m/min)にて紫外線を照射して、高分子層構造を有する光拡散フ

ルムを作製した。これらのヘイズ特性を試料角度可変ヘイズメーターで測定し、ウレタン化合物種ごとに Omnirad 1173 の添加量依存性を測定した結果を図 2.31 に示す。また、ウレタン化合物 D を用い、各光開始剤添加量で作製した試料の断面観察結果を図 2.32 に示す。

表 2.8 光開始剤添加量検討の混合液組成 (1)

単位	高屈折率材料	低屈折率材料	光開始剤
	OPPA		Omnirad 1173
	wt%	wt%	wt%
混合液 A6	54.5 (60)	36.4 (40)	9.1
混合液 A2	55.6 (60)	37.0 (40)	7.4
混合液 A7	56.6 (60)	ウレタン	37.7 (40) 5.7
混合液 A8	57.7 (60)	化合物 A	38.5 (40) 3.8
混合液 A9	58.8 (60)		39.2 (40) 2.0
混合液 A10	59.4 (60)		39.6 (40) 1.0
混合液 B6	54.5 (60)	36.4 (40)	9.1
混合液 B2	55.6 (60)	37.0 (40)	7.4
混合液 B7	56.6 (60)	ウレタン	37.7 (40) 5.7
混合液 B8	57.7 (60)	化合物 B	38.5 (40) 3.8
混合液 B9	58.8 (60)		39.2 (40) 2.0
混合液 B10	59.4 (60)		39.6 (40) 1.0
混合液 C6	54.5 (60)	36.4 (40)	9.1
混合液 C2	55.6 (60)	37.0 (40)	7.4
混合液 C7	56.6 (60)	ウレタン	37.7 (40) 5.7
混合液 C8	57.7 (60)	化合物 C	38.5 (40) 3.8
混合液 C9	58.8 (60)		39.2 (40) 2.0
混合液 C10	59.4 (60)		39.6 (40) 1.0



表 2.9 光開始剤添加量検討の混合液組成 (2)

単位	高屈折率材料	低屈折率材料	光開始剤
	OPPA		Omirad 1173
	wt%	wt%	wt%
混合液 D6	54.5 (60)	36.4 (40)	9.1
混合液 D2	55.6 (60)	37.0 (40)	7.4
混合液 D7	56.6 (60)	ウレタン 37.7 (40)	5.7
混合液 D8	57.7 (60)	化合物 D 38.5 (40)	3.8
混合液 D9	58.8 (60)	39.2 (40)	2.0
混合液 D10	59.4 (60)	39.6 (40)	1.0
混合液 E6	54.5 (60)	36.4 (40)	9.1
混合液 E2	55.6 (60)	37.0 (40)	7.4
混合液 E7	56.6 (60)	ウレタン 37.7 (40)	5.7
混合液 E8	57.7 (60)	化合物 E 38.5 (40)	3.8
混合液 E9	58.8 (60)	39.2 (40)	2.0
混合液 E10	59.4 (60)	39.6 (40)	1.0
混合液 F6	54.5 (60)	36.4 (40)	9.1
混合液 F2	55.6 (60)	37.0 (40)	7.4
混合液 F7	56.6 (60)	ウレタン 37.7 (40)	5.7
混合液 F8	57.7 (60)	化合物 F 38.5 (40)	3.8
混合液 F9	58.8 (60)	39.2 (40)	2.0
混合液 F10	59.4 (60)	39.6 (40)	1.0

図 2.31 より、光開始剤添加量が 1.0wt%や 2.0wt%と少ない場合、拡散角度域外のヘイズが全体的に上昇する傾向がある。図 2.32 (a) の 1.0wt%添加の断面画像を見ると、高分子層構造が、表面から極端に深い位置で形成されている。また、図 2.32 (a) は表層近傍が暗くなっており、ボールレンズが形成されるまでの間に低屈折率なウレタン化合物 D が偏析したと考える。図 2.32 (a) ほどではないが、図 2.32 (b) も他より表層近傍の偏析層が厚い。このことから、光開始剤が少ないとボールレンズ形成開始点の小ささや硬化反応速度との関係で、表層近傍にウレタン偏析層が現われると考える。

これらの断面観察結果で得られる情報からは、拡散角度域外のヘイズが全体的に上昇した理

由を明確に証明する事はできないが、現時点で目指すべき高分子層構造を有する光拡散フィルムは、層構造に対し斜めに入射した光は透過するとの考え(図 2.17(a))に基づくと、拡散角度域外のヘイズ上昇は材料の表層への偏析や構造形成時の反射界面発生によると考えられ、構造形成制御の点で考えに反する。従って、わずかに拡散角度域が広がるよりも、拡散角度域外のヘイズは極力低く抑えるべきと考えた。

なお、図 2.31(e)のウレタン化合物 E 系で光開始剤添加量 1.0wt%のヘイズ発現が極端に乏しい理由は、添加量が少ない事とウレタン偏析層の反応性の低さにより、PET フィルムラミネート後の最終硬化工程でも硬化しなかったためである。

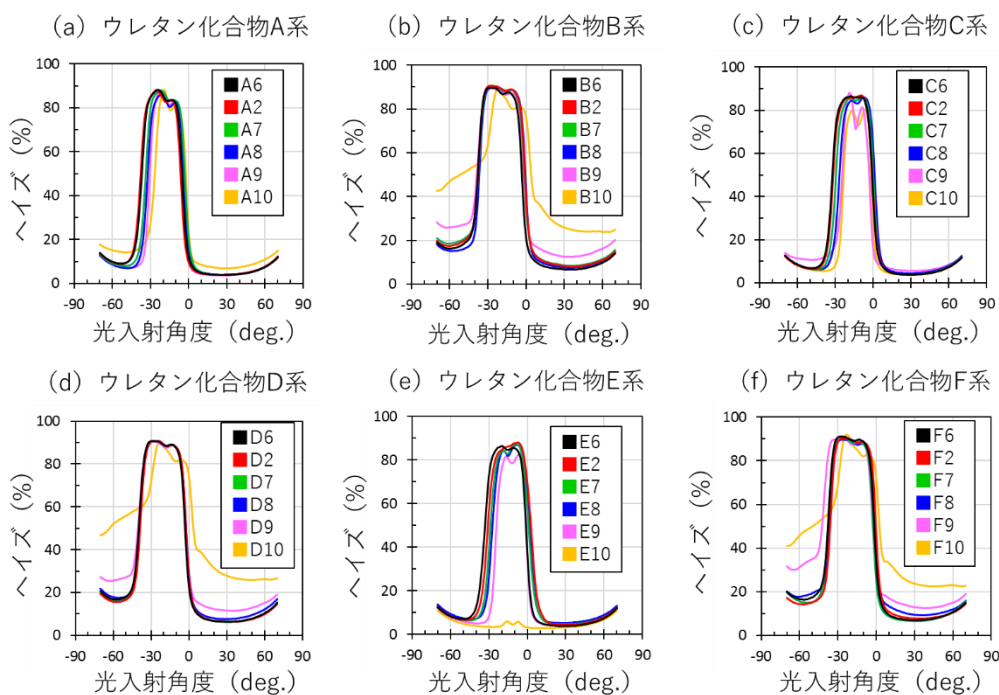


図 2.31 ヘイズのウレタン化合物種・光開始剤(Omnirad 1173)添加量依存性  
 (重量比率は OPPA:各ウレタン化合物=60:40)

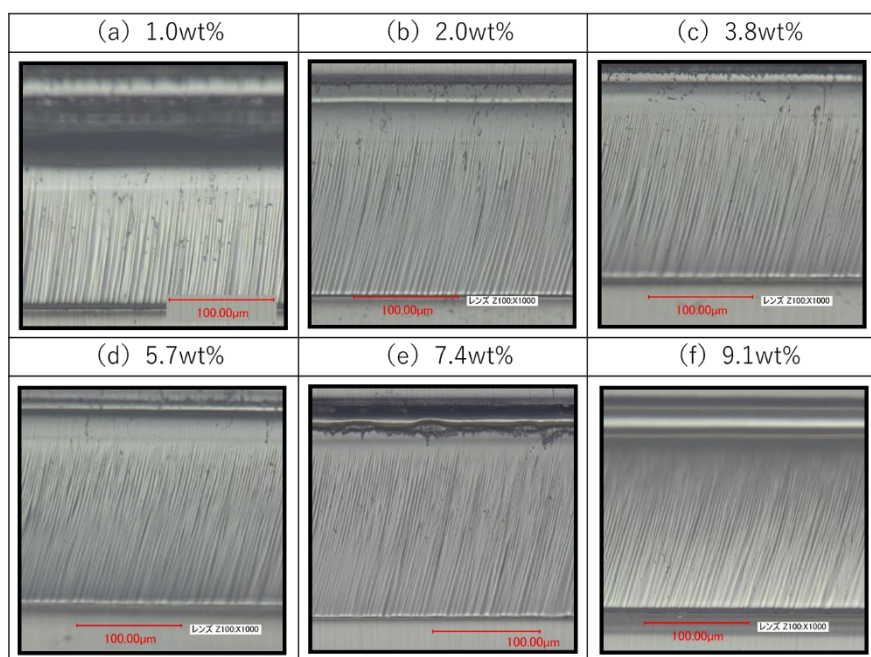


図 2.32 断面の開始剤添加量依存性  
(OPPA とウレタン化合物 D の重量比率は 60:40)

図 2.31 に示したヘイズ特性の多くは重なっており、広い直線状の拡散を得るのに適した光開始剤添加量の判断が付き難いため、閾値ヘイズ 60% で拡散角度域を算出し、ウレタン化合物の種類ごとに、光開始剤添加量依存をプロットした(図 2.33)。ただし、混合液 B10 や D10 のように光開始剤添加量が少なく、全体的なヘイズカーブが極端に異なると判断したものはプロットしていない。

同図より、末端反応性基がアクリロイル基であるウレタン化合物 A, C, E の系は光開始剤添加量の増加に伴い、徐々に拡散角度域が上昇する傾向を示した。しかし、末端反応性基がメタクリロイル基であるウレタン化合物 B, D, F の系よりも広がる事はなかった。従って、光開始剤添加量の検討においても、末端反応性基はメタクリロイル基が適している事がわかった。

ウレタン化合物 B, D, F 系では、光開始剤の添加量依存性はあまり見られない。ウレタン化合物 D 系がウレタン化合物 B, F 系よりも、概ね広い拡散角度域を示している。ウレタン化合物 D 系で光開始剤として Omnirad 1173 を用いる場合、ヘイズ測定結果における拡散角度域の広さと拡散角度域外のヘイズの低さ、及び断面観察の結果から、7.4wt% の添加が適していると判断した。

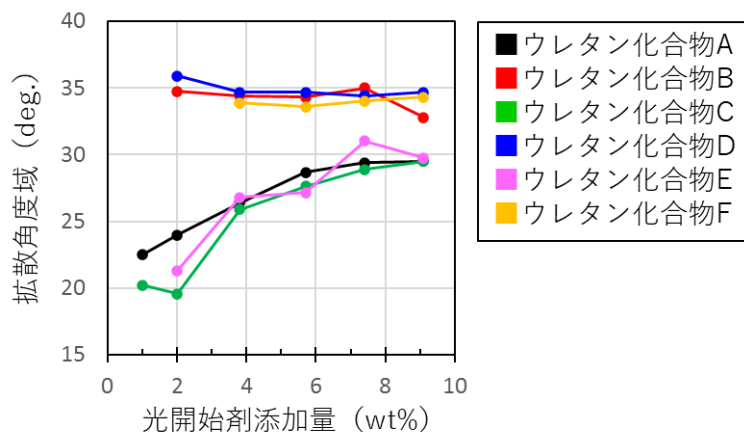


図 2.33 拡散角度域のウレタン化合物種・光開始剤添加量依存性  
(重量比率は OPPA:各ウレタン化合物=60:40)

しかし、光開始剤は基本的に芳香環を有しており、高温環境や屋外環境(紫外線)に晒されると黄変しやすいため、添加量は少ない方が良いという面もある。そこで、次に光開始剤種とその添加量の検討を行った。目的とする新たな樹脂組成は無溶剤系であるため、塗液貯蔵時の析出を防ぐために、常温で粉体の光開始剤の利用は避けたい。しかし本検討では光開始剤種の影響を確認するため、敢えて粉体の光開始剤も検討に加えた。

ここまで使用してきた光開始剤 Omnirad 1173 と共に、新たに検討した 4 種の光開始剤の特徴を表 2.10 に示す。Omnirad 500(ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン (50wt%) + ベンゾフェノン (50wt%))は Omnirad 1173 と概ね特徴が同じだが、ベンゾフェノンの紫外線吸収による光増感作用の効果を確認するため、添加量依存を評価した。従来の樹脂組成の開発者らが、多くの光開始剤の中から  $\alpha$ -ヒドロキシアセトフェノン系の分子内開裂型を選択した理由は、反応性の高さ、熱安定性の高さ、黄変性の低さにあると考える。図 2.34 に Omnirad 1173 を例に示すように、 $\alpha$ -ヒドロキシアセトフェノン系の光開始剤は、紫外線が照射されると分子内で開裂し、ベンゾイルラジカルと  $\alpha$ -ヒドロキシアシルラジカルが発生する。発生した 2 つのラジカル種は、どちらも直ちにアクリレートに付加する点と、ラジカルの再結合が起きても着色する化学構造にはならない点が優れている

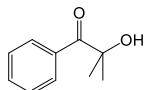
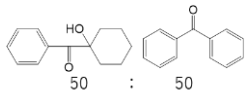
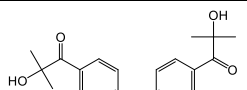
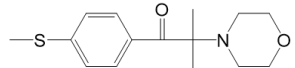
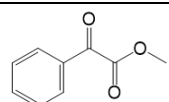
[86]

Omnirad 127(2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル)フェニル)-2-メチルプロパン)は、同じく  $\alpha$ -ヒドロキシアセトフェン系であり、Ominirad 1173 を 2 官能化した構造を有する<sup>[87]</sup>。粉体ではあるが、官能基数の増加による添加量への影響を確認するために評価した。

Omnirad 907(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン)は、 $\alpha$ -アミノアルキルフェン系に分類される分子内開裂型の光開始剤である<sup>[88, 89]</sup>。アルキルチオ基という強い電子供与性基がベンゾイル骨格の p 位に入っているため反応性が高く、吸収波長ピークこそ高圧水銀ランプの主波長である 365nm から離れているが、約 380nm 付近の長波長域にまで吸収範囲が広い事により、少ない添加量で高分子層構造が形成される可能性がある。従って、その効果を評価するために使用した。

Omnirad MBF(メチルベンゾイルフォルメイト)は工業的に幅広く使用されており、そのラジカル発生機構は分子内開裂型、分子内水素引き抜き型、あるいはその両方とも言われており、明確なメカニズムは判明していない<sup>[90]</sup>。数少ない液状の光開始剤でもあるため、高分子層構造形成への影響を把握するために検討に加えた。

表 2.10 検討した光開始剤の特徴

名称	構造式	系統	吸収波長ピーク	性状
Omnirad 1173		$\alpha$ -ヒドロキシアセトフェン系 分子内開裂型	244, 330nm	液状
Omnirad 500		$\alpha$ -ヒドロキシアセトフェン系 分子内開裂型	243, 331nm	液状
Omnirad 127		$\alpha$ -ヒドロキシアセトフェン系 分子内開裂型, <b>2 官能</b>	243, 332nm	粉体
Omnirad 907		$\alpha$ -アミノアルキルフェン系 分子内開裂型	230, 303nm (広い吸収帯)	粉体
Omnirad MBF		オキシフェニル酢酸エステル系 <b>メカニズム不明</b>	255, 325nm	液状

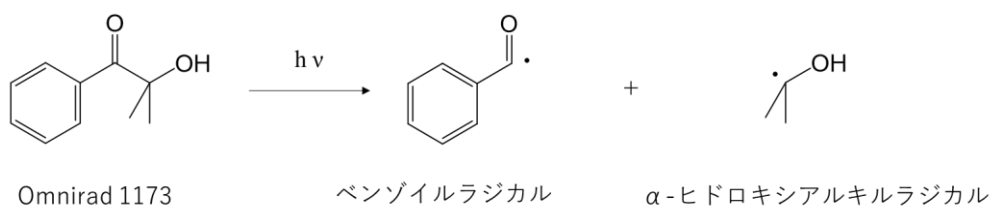


図 2.34 α-ヒドロキシアセトフェノン系光開始剤の分子内開裂(Omnirad 1173)

基本となる樹脂組成は OPPA とウレタン化合物 D の重量比率 60:40 の系に定めて検討を進めた。表 2.11 に示すように、各光開始剤の添加量を変化させて樹脂組成を調整した。そして、Omnirad 1173 の添加量検討時と同様に、ハの字遮光スリットによる紫外線直接光を 10°入射で照射して高分子層構造を有する光拡散フィルムを作製した。

作製した各フィルムについて光入射角度可変のヘイズメーターにて拡散特性を測定し、開始剤種ごとにまとめた結果を図 2.35 に示す。その際、比較のために Omnirad 1173 を 7.4wt%添加した配合である混合液 D2 のデータを図 2.35 の各図に載せた。

表 2.11 光開始剤種・添加量検討の混合液組成

単位	高屈折率材料	低屈折率材料	光開始剤	
	OPPA wt%	ウレタン化合物 D wt%	—	wt%
混合液 D2(参照)	55.6(60)	37.0(40)	Omnirad 1173	7.4
混合液 D11	57.7(60)	38.5(40)		7.4
混合液 D12	58.8(60)	39.2(40)	Omnirad 500	3.8
混合液 D13	59.4(60)	39.6(40)		2.0
混合液 D14	57.7(60)	38.5(40)		1.0
混合液 D15	57.7(60)	38.5(40)		7.4
混合液 D16	58.8(60)	39.2(40)	Omnirad 127	3.8
混合液 D17	59.4(60)	39.6(40)		2.0
混合液 D18	57.7(60)	38.5(40)		1.0
混合液 D19	57.7(60)	38.5(40)		7.4
混合液 D20	58.8(60)	39.2(40)	Omnirad 907	3.8
混合液 D21	59.4(60)	39.6(40)		2.0
混合液 D22	57.7(60)	38.5(40)		1.0
混合液 D23	57.7(60)	38.5(40)		7.4
混合液 D24	58.8(60)	39.2(40)	Omnirad MBF	3.8
混合液 D25	59.4(60)	39.6(40)		2.0
混合液 D26	57.7(60)	38.5(40)		1.0

Omnirad 500 を添加した系は、1.0wt%添加では硬化せず、2.0wt%添加の場合も、拡散特性は発現したものの硬化が不十分であった。3.8wt%以上の添加で硬化膜を形成し、拡散角度域としては混合液 D2(参照)よりも広い拡散角度域を示した。しかし、同時に拡散角度域外のヘイズも高くなる傾向を示した。これも高分子層構造が狙い通り形成されている場合、層構造の傾斜角から大きく外れて光が入射すると、各層境界でほとんど反射されずに透過するとの機構モデルに反する。断面観察によっても確認する事とした。また、Omnirad 500 に 50wt%含まれるベンゾフェノンの紫外線吸収による光増感作用を狙ったが、少ない添加量ではフィルム化しなかったことから、本検討のように低照度・低光量照射の硬化系には適さないと考えた。

次に、分子内の開裂箇所を 2 か所に増やし、添加量軽減の効果を狙った Omnirad 127 は、3.8wt%以上の添加でリファレンスと同等の拡散特性を示した。しかし、2 官能である事によって、1.0wt の添加で混合液 D9(Omnirad 1173 を 2.0wt%添加)と同等の性能を示すわけではなかった。つまり、Omnirad 127 は Omnirad 1173 と同等の効果を発現する粉体の光開始剤に留まる事がわかった(図 2.31 (d)参照)。

可視光域に懸かる広い吸収帯を持つ事により、少ない添加量での効果発現を狙った Omnirad 907 は、図 2.35 (c)に示すように、添加量 1.0wt%でリファレンスと同等の拡散特性を示した。そして、添加量の増加に伴い、ヘイズが全体的に低下する傾向を示した。光の直進透過により拡散角度域内に「谷」が現れるのではなく、拡散角度域のヘイズが全体的に下がる挙動の原因は、硬化物中に取り込まれた Omnirad 907 に、層構造中を導光する光(可視光)が吸収され、拡散性が低下するためではないかと考えられる。Omnirad 907 は 1.0wt%という微量添加で良好な拡散特性を発現したが、粉体の光開始剤であるため、以降の検討には用いなかった。

Omnirad MBF 添加系は、添加量の増加と共に拡散角度域が増大する傾向を示した。また、拡散角度域外のヘイズも、リファレンスより上昇する傾向を示した。傾向は Omnirad 500 と同様だが、拡散角度域外のヘイズ上昇が少ない事から、高分子層構造の形成に悪影響を与える変化は少ないと考える。



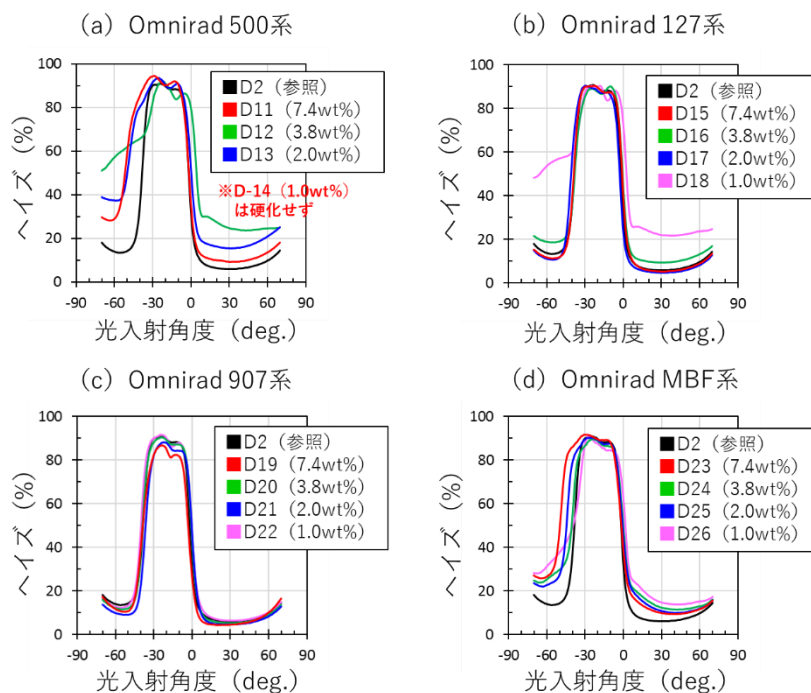


図 2.35 ヘイズの光開始剤種・添加量依存(OPPA:ウレタン化合物 D=60:40)

構造の乱れや湾曲、屈曲、あるいは凝集物の発生を評価するために、各光開始剤添加系の中で、最も広い拡散角度域を示した添加量の試料について、断面観察を行った。断面画像と拡散角度域の比較を図 2.36 に示す。各断面画像を比較した結果、混合液 D11 の断面における構造傾斜角の変化が目立つ。樹脂層の中央より少し上の辺りから湾曲、あるいは屈曲している。そこで、各層構造の画像における上部と下部の傾斜角を計測して同図中に示した。いずれの組成を用いても、上部の傾斜角は約 9°であり、下部の傾斜角は 9°より増大する傾向であった。また、下部の傾斜角が大きいほど、拡散角度域が拡大しており、層構造の傾斜角変化が拡散角度域拡大に寄与する事が示唆された。

構造の乱れや偏析、凝集物の発生は確認する事はできなかった事から、拡散角度域外のヘイズ上昇は、構造の傾斜角変化に伴う現象の可能性が高いが、本検討結果から特定する事はできなかった。

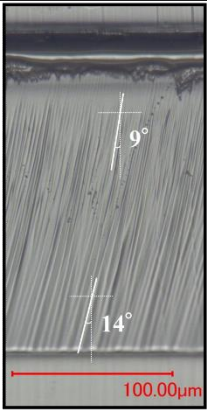

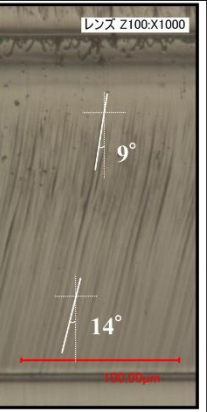

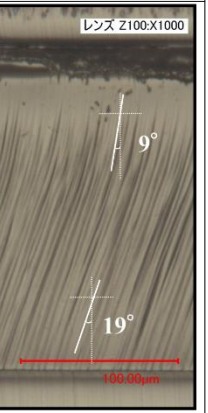
(a) 混合液D2 (参照) Omnirad 1173 (7.4wt%)	(b) 混合液D11 Omnirad 500 (7.4wt%)	(c) 混合液D16 Omnirad 127 (3.8wt%)	(d) 混合液D19 Omnirad 907 (1.0wt%)	(e) 混合液D23 Omnirad MBF (7.4wt%)
				
拡散角度域：34.61°	47.23°	36.04°	37.41°	45.34°

図 2.36 光開始剤違いでの断面比較(OPPA:ウレタン化合物 D=60:40)

#### 2.5.4 材料組成の決定

これまでの検討の結果から、ウレタンアクリレート/メタクリレートは末端反応性基としてメタクリロイル基を有し、設計分子量 10900 のウレタン化合物 D に決定した。また、OPPA との重量比率は OPPA:ウレタン化合物 D=60:40 とした。光開始剤 Omnirad 500 や Omnirad MBF を用いると、拡散角度域が拡大する傾向を示したが、拡散角度域外のヘイズが上昇したため、従来の樹脂組成と同様の Omnirad 1173 を選択し、添加量は 7.4wt%とした。決定した高分子層構造形成用の混合液組成(混合液 D2)を改めて、構造式と共に図 2.37 にまとめた。また、最終的な粘度は 1800mPa・s であり、連続生産が可能な粘度であると判断した。

次に、従来の樹脂組成液を用いて作製した光拡散フィルム(Sample 10, 210 $\mu$ m)と、混合液 D2 を用いて作製した光拡散フィルム(200 $\mu$ m)の差異を、ヘイズ測定、輝度の視野角特性測定により比較した。

ヘイズ測定の結果(図 2.38)から、閾値ヘイズを 60%とした際の混合液 D2 の拡散角度域が 34.61°であったのに対し、Sample 10 は 32.92°であった。また、混合液 D2 の方が拡散角度域内のヘイズの変動が少ない事から、不透明性の発現効果が高い、つまり拡散の均一性が高い。均一

性が高いという事は、より薄い厚みで従来と同等の均一性を発現する事を示唆しており、混合液 D2 は薄膜化に有利な材料組成であると言える。

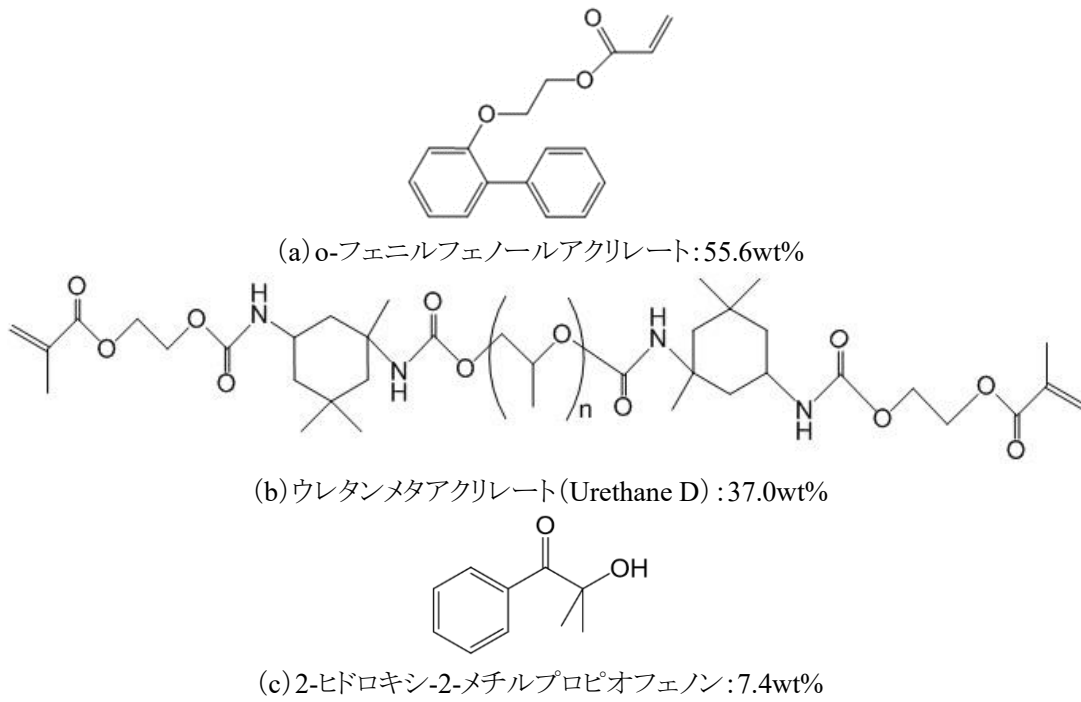


図 2.37 高分子層構造形成用混合液の組成

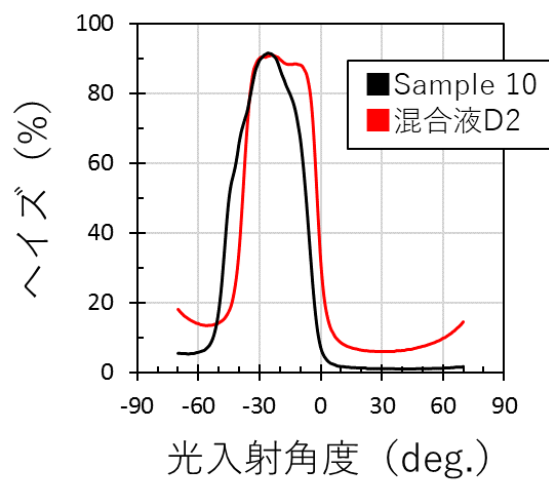


図 2.38 従来組成と新規組成のヘイズ比較

視野角測定において、微小平行光源を $-25^\circ$ で入射した際の拡散分布を図 2.39 に示す。また、拡散が発現する入射角度範囲内で $5^\circ$ 刻みで微小平行光源の入射角を変化させた際の、X 軸方向の輝度分布を図 2.40 に示す。

図 2.39 より、混合液 D2(新規組成)は Sample 10(従来の樹脂組成)よりも、X 軸方向の直線状拡散の長さが短い事と、Y 軸方向の幅が広い事がわかる。楕円形に近い拡散と捉える事もできる。角度可変のヘイズ測定において、拡散角度域は混合液 D2 の方が広い結果が得られたが、出射される光の拡散分布の拡大は次章の検討課題とした。

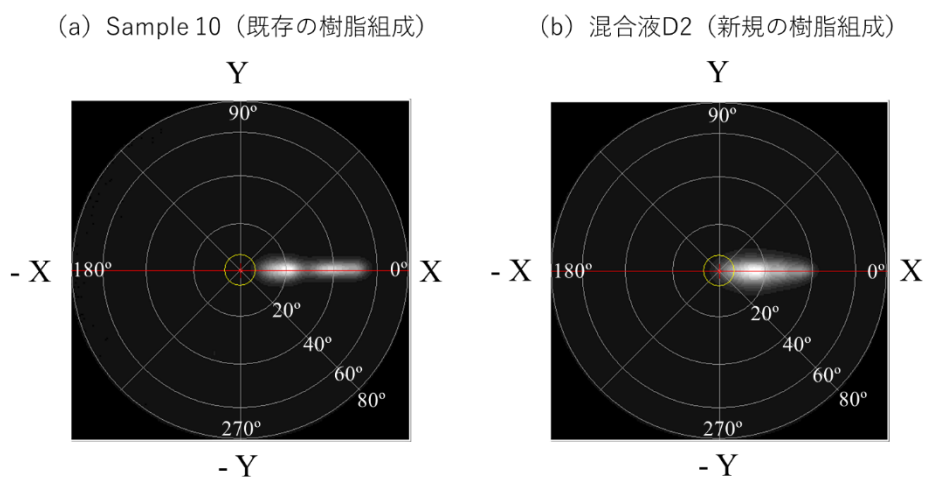


図 2.39 従来組成と新規組成の拡散分布比較( $-25^\circ$ で光入射)

次に、図 2.40 の微小平行光源の入射角を変化に対する拡散の変動を見ると、どちらも出射角度がシフトしない点は共通している。しかし、Sample 10 はいずれの角度から入射させても 2 つ以上のピークを持った分布であるのに対し、混合液 D2 は輝度分布の形状が、ピーク輝度付近がフラットなトップハット型である点が異なる。また、光入射角の変化に対し、混合液 D2 の分布は変化が非常に小さい。輝度分布の形状がトップハット型に近い事と、光源の入射角変化に対し変化が小さい事は、混合液 D2 の優位な特徴となり得る。それは、本研究の目的である反射型ディスプレイにおいては、環境光(外光)の入射角が種々変化するためである。

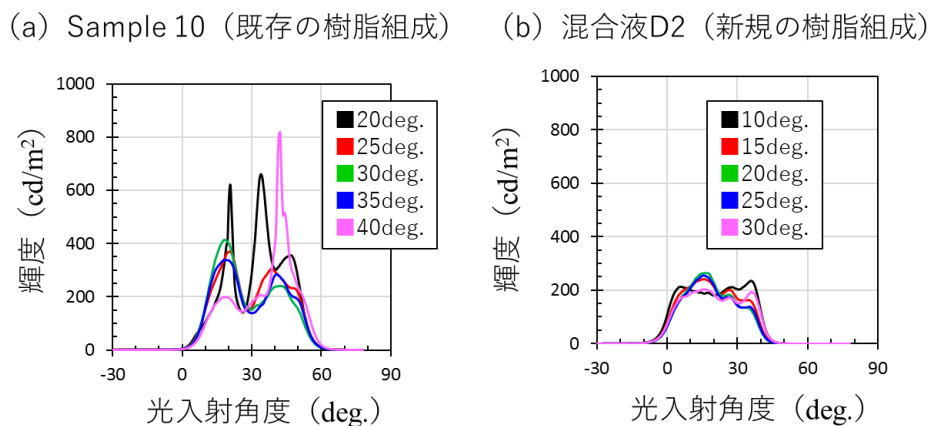


図 2.40 従来組成と新規組成の X 軸方向輝度分布比較

### 2.5.5 塗膜温度の影響

最後に、混合液 D2 を用いて高分子層構造を形成する際の、塗膜温度の影響について確認した。PET フィルム上に 200 $\mu$ m 厚の塗膜を形成した後、5, 23, 40, 70 $^{\circ}$ C の各温度下で 15 分間静置し、取り出した直後に紫外線を照射して試料を作製した。紫外線照射条件やフィルム作製方法はこれまでと同様、ハの字遮光スリットを使用し、75%減光フィルターなし、ランプ高さ 500mm、紫外線入射角 10 $^{\circ}$ 、ライン速度 0.25m/min とした。作製した各試料のヘイズ特性を、角度可変ヘイズメーターを用いて測定した結果を図 2.41、断面観察結果を図 2.42 に示し、比較した。

図 2.41 より、塗膜温度を 5 $^{\circ}$ C、及び 23 $^{\circ}$ C で作製した試料の特性は同じだが、40 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C と温度が上昇するに従い、拡散角度域内のヘイズは低下し、拡散角度域外のヘイズは上昇した。この原因を考察すべく図 2.42 を確認すると、40 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C の上層には、反射率が高く明るい層が存在しており、70 $^{\circ}$ C の方がより厚い事がわかる。また、その下から縞状の層構造が形成されているが、構造形成の開始深さがばらついており、70 $^{\circ}$ C の層構造の方が短い。これは、高温になるほどウレタン化合物 D の粘度が低下するため、ウレタン化合物 D の反応性や流動性が上昇した結果、OPPA の選択的反応によるボールレンズ形成の開始位置にばらつきが生じたためと考える。また、高温なほど、層構造の長さが短いという事は、本来 1 回目の紫外線照射で層構造形成に消費されるはずの OPPIA が余る事で表面に偏析し、コントラストの高い層が形成されたと考える。

これらの結果から、混合液 D2 は常温における OPPA の選択的反応に着目して検討を進めてきたため、高温域では反応速度のバランスが崩れる結果となった。従って、以降の検討はすべて、塗液、塗膜の温度を常温に固定して進める事とした。

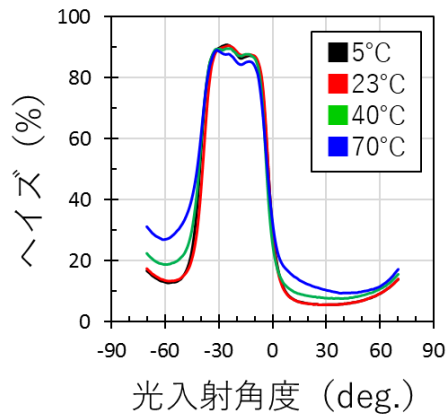


図 2.41 塗膜温度の拡散特性への影響

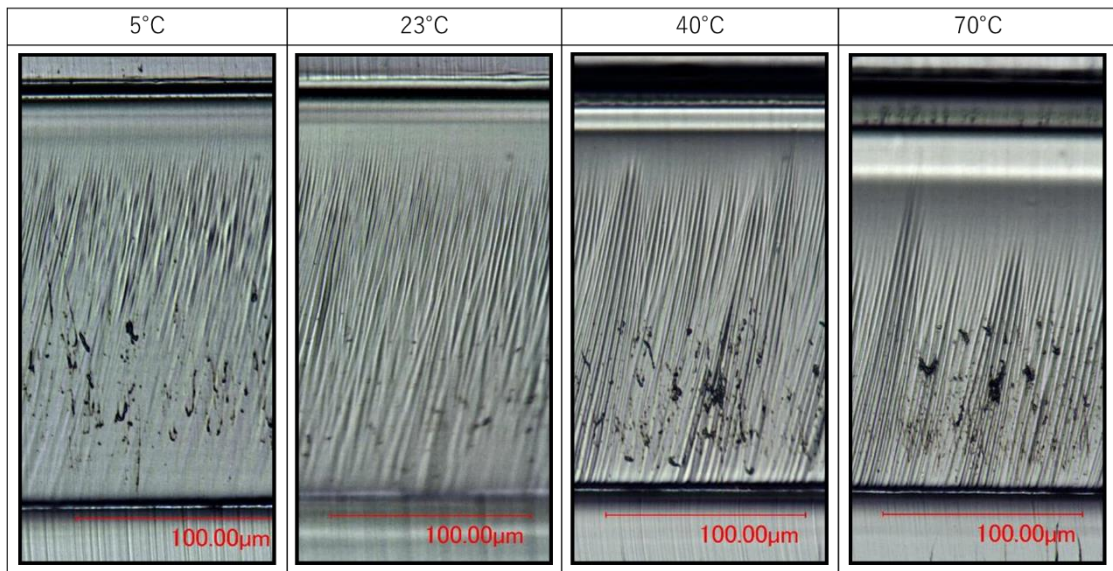


図 2.42 塗膜温度の高分子層構造形成への影響

### 2.5.6 拡散の偏光依存性と波長依存性

反射型液晶ディスプレイは偏光を利用したディスプレイであり、光拡散フィルムに入射する光は、環境光入射時も、ミラー電極で反射した後も偏光である。加えて、カラーフィルターを透過する事により波長が制御された光でもある。従って、最適化した樹脂組成で作製した光拡散フィルムの偏光依存性と波長依存性を把握する事は重要であるため、それぞれ実験により確認した。

混合液 D2 を用いて 200 $\mu\text{m}$  厚の光拡散フィルムを作製し、各実験に用いた。紫外線照射条件はハの字遮光スリットを使用し、75%減光フィルターなし、ランプ高さ 500mm、紫外線入射角 0 $^\circ$ 、ライン速度 0.25m/min とし、偏光と波長の影響を正確に計測するために塗液を 0.5mm 厚のソーダライムガラス基板の上に塗布して高分子層構造を形成した。

拡散の偏光依存性は、図 2.15 で示した角度可変のヘイズメーターにおける光源と試料台との間に直線偏光子を配置し、これを回転させる事で吸収軸と拡散フィルムの層状構造の関係を変化させ、ヘイズ特性を測定した。吸収軸と層状構造の長軸方向が揃う条件を吸収軸角度  $\phi=0^\circ$  とした。

$\phi=0, 45, 90^\circ$ 、及び偏光子を介さない無偏光の 4 条件でヘイズ特性を測定した結果を図 2.43 に示す。同図より、各結果はきれいに重なる事から、層状構造によって発現するヘイズ特性と偏光の振動方向には依存性はなく、無偏光と偏光にも差異がない事がわかった。

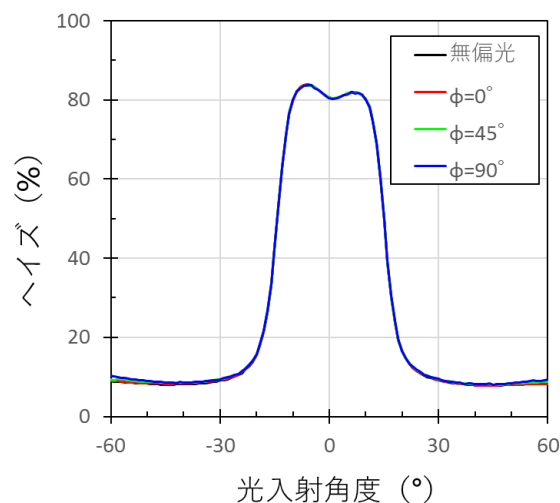


図 2.43 偏光とヘイズ特性の関係

次に、角度可変の分光ヘイズメーター(日本電色工業社製, SH 7000)を用いて拡散の波長依存性を評価した。この分光ヘイズメーターの装置構造や原理は角度可変のヘイズメーター(図 2.15)と概ね同様であり、光源と検出器との間で試料台を 5°ずつ回転させて光拡散フィルムへの光入射角を変化させる。光源が D65 である点も同じであるが、波長 380~780nm の間で光源を分光し、出力波長間隔 5nm で測定可能である点が異なる。なお、D65 光源の発光スペクトルは図 2.44 に示す通りであり、波長 450nm の相対強度が最も高い。また、ヘイズ値の算出で必要となる各成分の定義は、試料で拡散した光のうち、試料の中心から開口入口へ±10.7°以内の角度で侵入したすべての光が全光線、±2.8°以内の角度でライトトラップボックスへ侵入する光が平行光成分、全光線と平行光成分との差が拡散光成分となる。

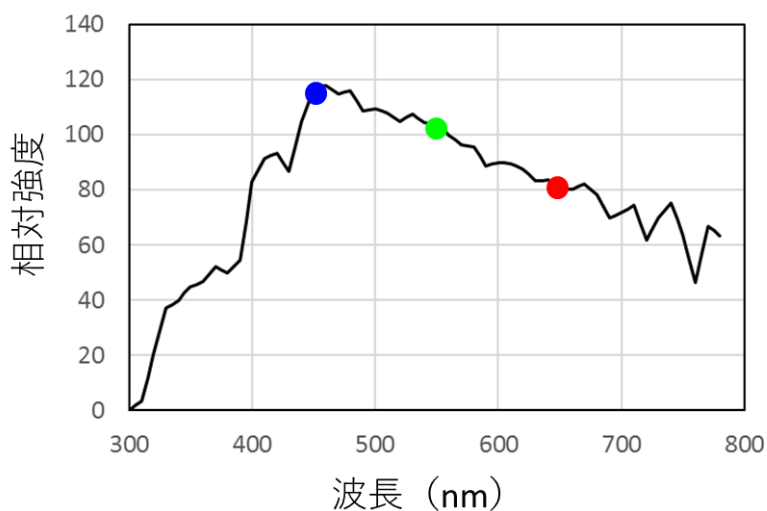


図 2.44 D65 光源の発光スペクトル

白色光、及び波長 450, 550, 650nm でヘイズを測定した結果を図 2.45 に示す。同図より、測定光の波長が短い程、わずかずつではあるが拡散が広がる傾向が見られる。これは高屈折率材料である OPPA と低屈折率材料であるウレタン化合物 D の屈折率に波長依存性があり、短波長である程、屈折率差が大きくなるためであると推測した。そこでアッベ屈折計(アタゴ社製, DR-A1)を用い、測定波長 450, 546, 656nm で OPPA とウレタン化合物 D 各単体に光開始剤(Omnirad 1173)を



7.4wt%添加し、紫外線を照射して硬化させた透明な膜の屈折率を測定した。波長が短くなるにつれて OPPA の屈折率が上昇し、屈折率差は波長 656nm で 1.1376, 546nm で 1.1422, 450nm で 1.1569 と拡大した。本結果より、高・低屈折率材料間で屈折率の波長依存性が異なる事が原因の一つとして考えられる。あるいは、D65 光源は波長の短い 450nm の相対強度が最も高いため、層状構造内部での散乱確率が高い事が影響した可能性も考えられる。

反射型液晶ディスプレイに高分子構造型の光拡散フィルムを適用する際、この波長依存性が表示に悪影響を及ぼすかについては、最終的なフィルムの高分子構造や拡散反射特性を最適化した上で確認する必要がある。しかし、反射型液晶ディスプレイに入射する環境光は一般的にある程度の角度幅を持っており、上述の測定のように特定方向から狭い角度幅の光が入射することはあまりない。このため現時点では影響はわずかであり、無視できると判断した。また、波長 550nm と白色光の測定結果がほぼ一致する事から、次章以降の測定には偏光と波長を考慮する事なく、無偏光の白色光を光源として用い評価を進める事とした。

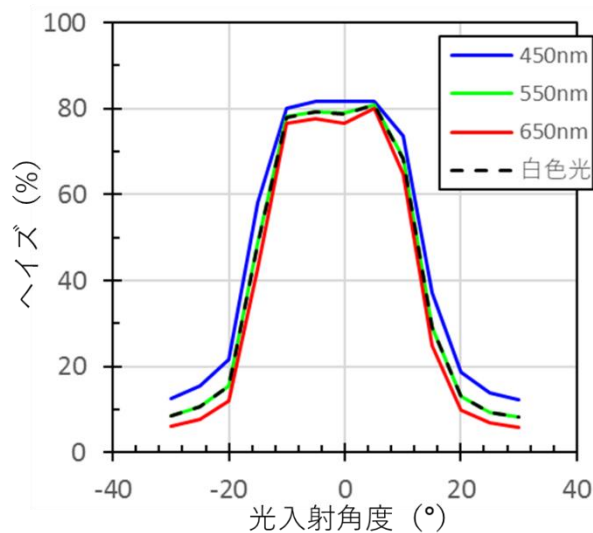


図 2.45 波長とヘイズ特性の関係

## 2.6 高分子層構造の屈折率分布測定

### 2.6.1 位相シフト干渉顕微鏡を用いた測定手法

高分子層構造を有する光拡散フィルムの断面を観察すると、拡散層に明暗の縞が見られる事から、OPPA とウレタンアクリレート/メタクリレートは紫外線照射によって分離し、屈折率分布が生じている。これは選択的に屈折率の高い OPMA が層構造を形成した結果である。層構造の幅は 1～6 $\mu\text{m}$  と狭いため、高屈折率、あるいは低屈折率な微小領域の屈折率を正確に測定する事は非常に困難である。また、本系は紫外線照射時の反応性を制御しているとは言え、2 種類の材料は反応性基を有しているため、高・低屈折率層は明確には分離しておらず、屈折率は連続的に変化していると考えられる。つまり、1 つ 1 つの層構造を導光用の光ファイバーに例えるならば、光が通る芯材内部の屈折率が均一なステップインデックス型ではなく、中心軸から連続的に変化するグレーデッドインデックス型であると考えられる。

微小領域の屈折率測定は困難であるが、屈折率差や屈折率分布を把握する事は、拡散機能発現の原理を考える上で有益である。そこで、光ファイバーの屈折率分布構造の、高精度な計測のために開発された透過型位相シフトレーザ顕微干涉計測装置<sup>[91-93]</sup>(エフケー光学研究所社製)を、高分子層構造を有する光拡散フィルムの屈折率分布測定に適用する事を検討した。

位相シフト干渉顕微鏡を用いた計測システムを図 2.46 に示す。光源は発振波長 632.8nm の強度安定化 He-Ne レーザである。入射ビームの片側半分は測定用試料を挿入し、反対側は空気や水、ガラス等の媒体に参照光を通過させる。観測光と参照光は共に対物レンズ、拡大レンズによって拡大され、CCD (Charge Coupled Device) 面上に結像する。拡大レンズと CCD の間にバイプリズムが配置されており、観測光と参照光はバイプリズムによって曲げられ、干渉する。このバイプリズムをピエゾ素子によって、光軸に垂直な方向に微小移動させる事で、観測光と参照光との間に位相シフトを発生させる。

位相を等間隔で段階的に変化させて得られる複数の干渉縞の強度変化を測定し、位相分布を

求める。計測で得られた位相分布 $\phi(x, y)$ と層構造の屈折率 $n_2(x, y)$ には式 2.3 の関係があるため、屈折率分布像として画像化する事が可能となる。ここで、 $\lambda_0$  はレーザの波長、 $t$  は試料の厚み、 $n_1$  は参照光用媒質の屈折率である。

$$\phi(x, y) = 2\pi t \frac{n_2(x, y) - n_1}{\lambda_0} \quad \dots \text{式 2.3}$$

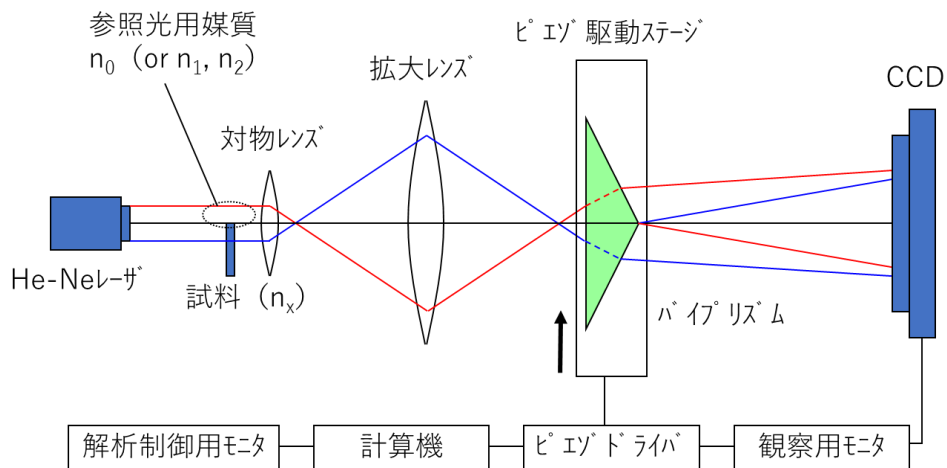


図 2.46 位相シフト干渉顕微鏡を用いた計測システム

## 2.6.2 薄膜試料の作製

位相シフト干渉顕微鏡を用いた測定では、観測光が通過する物質中で拡散が生じてはならず、また、均質でなければならないため、薄膜試料を作製する必要がある。そこで、図 2.47 に示す手順で厚み  $40\mu\text{m}$  の観察用薄膜試料を作製した。

初めに混合液 D2 で作製した  $200\mu\text{m}$  厚のフィルムを、透明接着剤を介して  $1.1\text{mm}$  厚のガラス間に挟んで固定した。次に、得られた試料をダイシングソーを用いてガラスごと切断し、 $2\text{mm}$  厚の個片を得た。この個片の片面に透明接着剤を塗布して  $0.2\text{mm}$  厚のカバーガラスに固定した。反対面を  $1.1\text{mm}$  厚のガラスに固定した後、カバーガラス側からガラスごと研磨して行き、 $40\mu\text{m}$  厚の観察用薄膜試料を得た。

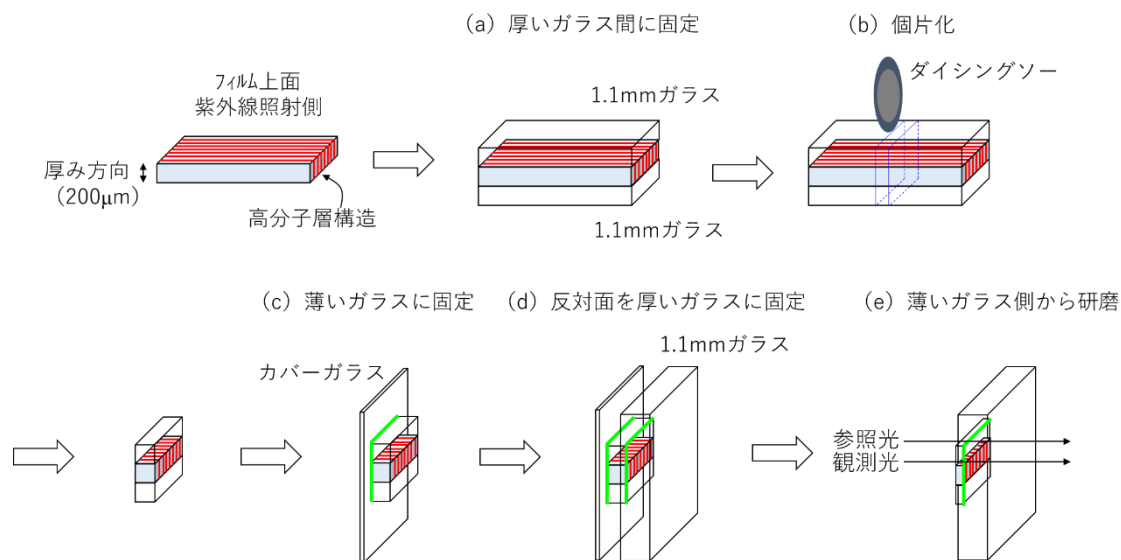


図 2.47 観察用試料の作製手順

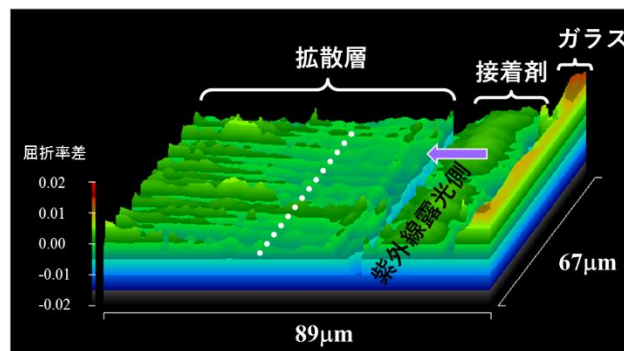
### 2.6.3 屈折率分布の観察結果

作製した薄膜試料を用い、位相シフト干渉顕微鏡による屈折率分布測定を行った。同じ薄膜試料内の異なる 2 箇所を測定を行った。測定箇所①は比較拡散層上部の屈折率差を、測定箇所②は拡散層の極力内部に近い位置の屈折率差を観察するために選定した。測定箇所①の結果を図 2.48 に示す。図 2.48 (a)は屈折率差の値で色分けし、3 次元表示した屈折率分布画像の鳥瞰図 ( $67 \times 89 \mu\text{m}$ )である。画像の右側からガラス、接着剤、拡散層の順になっており、拡散層の右側が、紫外線照射側である。本測定では隣接して参照光を通す必要があるため、参照光から離れた部位は測定できず拡散層全体の屈折率分布を捉える事ができなかった。次に、白色点線を引いた箇所の断面プロファイルを図 2.48 (b)に示す。この位置は、拡散層の上層であり、層構造の形成が開始する辺りに該当する。屈折率差の山谷の間隔を測ると、最小は  $1.25 \mu\text{m}$ 、最大は  $3.76 \mu\text{m}$  であり、これまでの断面結果から推定される層構造上部の幅と概ね一致する。また、屈折率差については最大値と最小値の差は  $0.0076$  であった。 $0.04$  という文献値<sup>[73]</sup>と比較すると低い数値である事から、層構造形成上部の屈折率差は低い可能性が示唆された。

また、OPPA とウレタン化合物 D 各単体に Omnirad 1173 を 7.4wt%添加し、紫外線を照射して硬

化させた透明な膜の屈折率を、アッペ屈折計を用いて測定したところ、1.6032 と 1.4622 であった (測定波長 589nm)。各材料が完全に分離して硬化した場合には約 0.131 の屈折率差となる事を考えると、0.04 という文献値も低い数値であり、実際にはある程度混ざり合った状態で硬化していると推測される。

(a) 屈折率分布画像の鳥瞰図 (0°)



(b) 白色点線箇所の屈折率差プロファイル

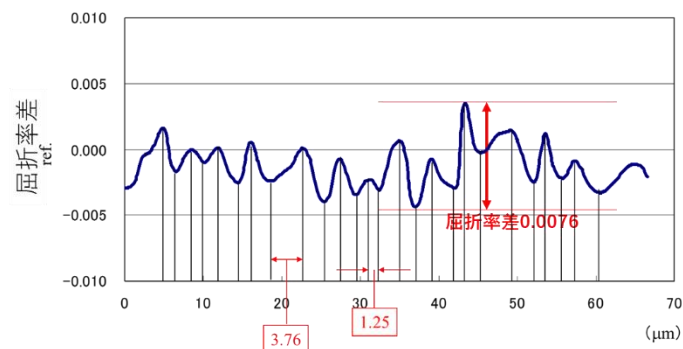


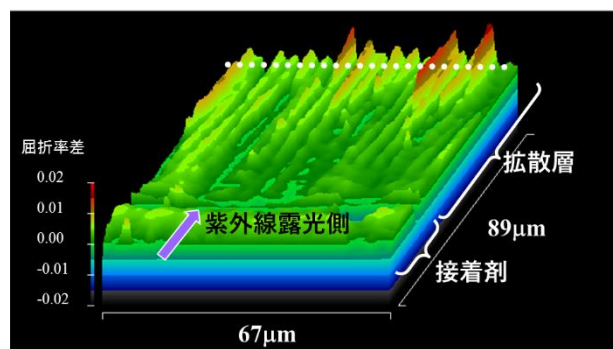
図 2.48 測定箇所①の鳥瞰図と断面プロファイル

次に、測定箇所②を測定した結果を図 2.49 に示す。本測定箇所は 10 $\mu\text{m}$  程度拡散層内部に寄った測定となったため、画像内にガラスの観察情報が入っていない。その分、拡散層の下部に寄って高分子層構造のより大きな屈折率差を捉えており、屈折率差の高い箇所の存在を確認することができる。この箇所の断面プロファイルは図 2.49 (b) に示す通りであり、測定範囲内の最大屈折率差と最小屈折率差の差は 0.0268 と大幅に拡大した。また、屈折率差の山谷の間隔については、最小が 0.57 $\mu\text{m}$ 、最大が 4.90 $\mu\text{m}$  であった。光学顕微鏡による断面観察において、層構造は下部

の方が、幅が  $5\mu\text{m}$  程度まで広がる事がわかっており、これも一致する。

今回の測定では参照光を通す位置との関係から、拡散層の全体を捉える事はできなかったが、屈折率分布像における層構造の幅は  $1\sim 6\mu\text{m}$  であり、層構造下部に行くに従い広がる傾向は光学顕微鏡観察結果と一致した。屈折率差は文献値である  $0.04$  に近づいており、今後、より拡散層の下部を測定する事ができれば、値は更に近づく可能性がある。しかし、依然として各材料を単独で硬化させた場合の屈折率の差とかけ離れている事から、紫外線照射によって硬化反応が分離と並行して進む系においては、材料の分離、屈折率差の拡大に限界があると考えられる。

(a) 屈折率分布画像の鳥瞰図 ( $90^\circ$ )



(b) 白色点線箇所の屈折率差プロファイル

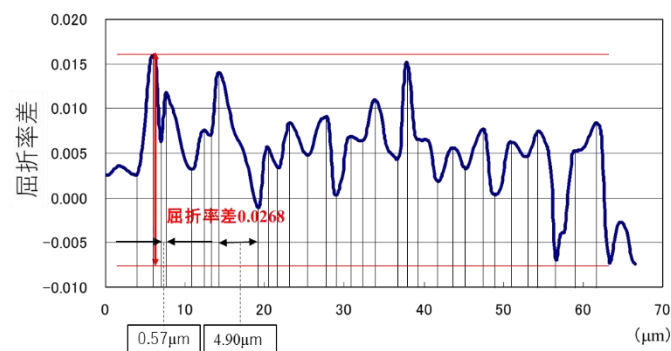


図 2.49 測定箇所②の鳥瞰図と断面プロファイル

## 2.7 トップハット型光拡散機構の解明に向けた取り組み

本節では、屈折率分布を有する高分子層構造の中を光が通過する事で、トップハット型の直線状光拡散が発現する機構の解明に向けた取り組みについて触れる。これまで種々のフィルムの断面を観察してきてわかるように、層状構造は上部(紫外線露光側)から下部にかけて層間隔が増加し、成長の過程で構造の結合も生じる。また、層には揺らぎや歪みも見られる。このような複雑な構造体をモデル化し、光拡散機構をシミュレーションする事ができれば、適用したい用途で求められる拡散特性を実現するための高分子構造を推定する事ができ、設計開発に有用である。このため、どのような光学原理に基づくのか、その機構解明に向けてこれまでいくつかの先行研究がなされている[73, 94-96]。

先行研究で提唱されている光学モデルに触れる前に、単純な高分子構造のモデルで、光線追跡ソフト(Synopsys 社製, LightTools)を用いて幾何光学シミュレーションを行った結果について述べる。図 2.50(a)に示すように屈折率 1.55 と 1.51、幅  $2\mu\text{m}$  の層が交互に並んだ厚み  $200\mu\text{m}$  のフィルムに、波長  $550\text{nm}$  の平行光源を  $5^\circ$  で入射する条件でシミュレーションを実施した。層間で屈折と反射を繰り返しながら、光が層内を進む様子が複数の光線によってわかる。フィルムの出口から出射した光は拡散し得るのかを確認するため、出射光の角度・輝度分布を図 2.50(b)に示す。 $5^\circ$  で入射した平行光が平坦な層内を屈折、反射しながら進むため、X 軸上出射光の角度で  $-5^\circ$  と  $+5^\circ$  の 2 方向に光が集中する結果となり、直線状の光拡散は起きない。 $-10^\circ$  方向に見られるピークは高・低屈折率層間ではなく、空気界面での反射の影響であるため考慮する必要はない。なお、実際の高分子構造に見られる層間隔の変化や、揺らぎ・歪み等の構造欠陥をモデル化してシミュレーションするまでは本研究では行っていない。それは以下で触れる先行研究の妥当性が高いためである。

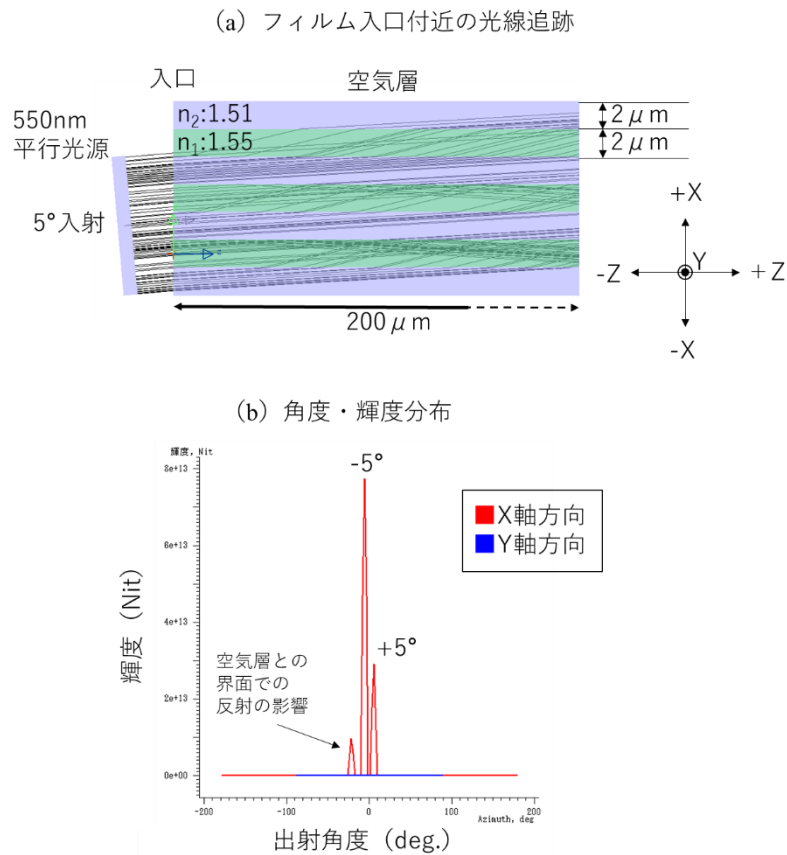


図 2.50 平行光 5°入射時のシミュレーション結果

拡散の発現機構について初めに提唱されたモデルは、フィルム上部から下部にかけて層間隔(周期)が変化する点に着目し、これをブラッグ回折格子の積層として考えたモデル<sup>[73]</sup>である。ブラッグ回折は、式 2.4 において判別量  $Q \gg 10$ 、かつ隣接する格子面で回折する光の光路差が波長の整数倍(式 2.5)を満たすときに生じる光学現象である。ここで  $T$  は層の長さ、 $\Lambda$  は層間隔、 $\lambda$  は光の波長、 $n$  は物質の平均屈折率、 $m$  は整数である。

$$Q = \frac{2\pi\lambda T}{n\Lambda^2} \quad \dots\text{式 2.4}$$

$$2n\Lambda \sin \theta = m\lambda \quad \dots\text{式 2.5}$$

Okita らは図 2.51 に示すように厚さ  $T_m (m=1, 2, \dots, M)$  と周期  $\Lambda_m$  の位相格子が積層したモデル



を考え、すべての位相格子が上記ブラッグ条件を満たすとした。ブラッグ回折格子では周期  $A_m$  により回折角度が決まり、周期が小さいほど回折角度は大きくなる。つまり、最も周期の小さいブラッグ回折格子で起きる 1 次回折光によって最大散乱角度が決まり、その間を順次周期が広がりながら各ブラッグ回折格子で起きる 1 次回折光が重なる事でトップハット型の光拡散分布になるという機構である。

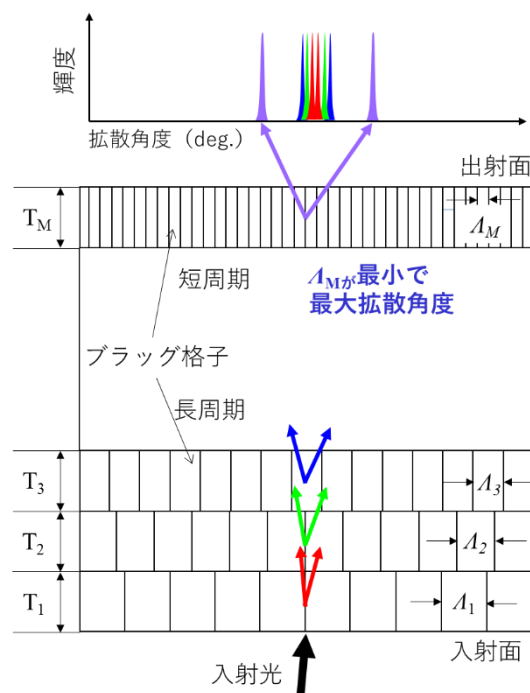


図 2.51 ブラッグ回折格子の積層モデルの概念図

しかし、本モデルでブラッグ条件を満たすためには各格子の長さは  $10\mu\text{m}$  以上必要となる。層の全長が  $200\mu\text{m}$  だとしても、最大 20 段の積層体であり、これだけでは離散的な 1 次回折光のピークを持つ分布になると予想される。また、トップハット型の拡散分布になるためには各格子の回折効率が等しくなければならないが、そのような長さを持つブラッグ回折格子を組み合わせたとような屈折率分布構造が生じているとは考えにくい。

そこで Seo らは、フィルム上部から下部にかけての層間隔の変化、層界面の歪み、層間の屈折

率差を考慮した位相回折格子の積層モデルを提案した<sup>[94]</sup>. 図 2.52 に示すように屈折率 1.55 と 1.51 の層状構造, 上層と下層で層間隔が変化(上層が 2.5~3.0 $\mu\text{m}$ , 下層が 3.5~4.0 $\mu\text{m}$ ), 10 $\mu\text{m}$  ずつ 14 ユニットに分割する事による層界面の歪みを反映したモデル条件を立て, 時間領域有限差分法 (FDTD: Finite-Difference Time-Domain) にてマクスウェル方程式を解く事で光伝搬挙動をシミュレーションした.

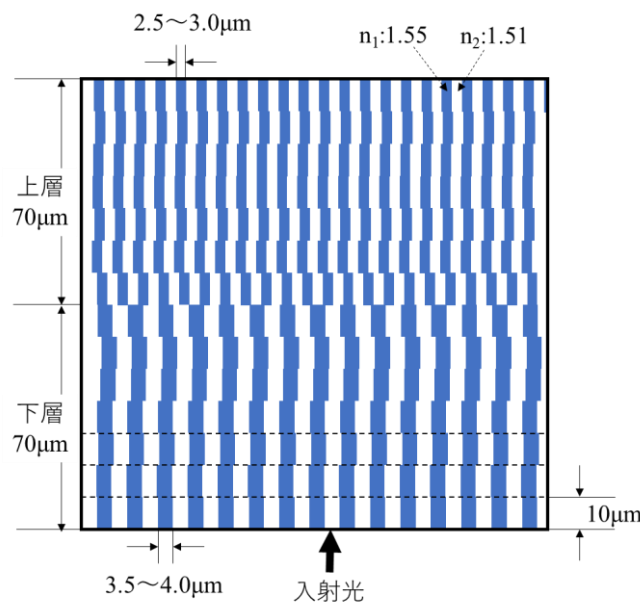


図 2.52 FDTD 法を用いた解析におけるモデル化の概念図

その結果, 拡散幅については計算値と実測値を概ね一致させる事ができ, 層間隔を狭くする事と屈折率差を大きくする事が拡散幅の拡大に寄与する事も示した. しかし, 拡散光分布にはピークが多く, 拡散範囲内で均一なトップハット型の拡散を示す事はできていない.

次に, Sekiguchi らは, 切断面に観察される屈折率の高い層の周期  $A$  がフィルムの上部から下部にかけて広がる点, 途中で分岐している点に着目し, 図 2.53 に示すような回折効率の高い位相格子(厚み  $T$ )の積層による多重回折と捉え, 厳密結合波解析 (RCWA: Rigorous Coupled-Wave Analysis) による電磁界シミュレーションを取り入れて検証を行った<sup>[95, 96]</sup>.  $\theta_p$  は伝搬角度を示す. その結果, 多重回折により 0 次回折光が高次の角度に繰り返し回折され, 0 次項強度が他の次数の

強度に近づく. 同時に, 高次角度に回折される際に, 位相格子内の周期のばらつきにより, 光は回折角度を中心として広がる. これら2つの現象によって, 積層された位相格子で多重回折される度に, 強度分布が徐々に一定となり, 4 段まで積層するとトップハット型の拡散が得られる事を示した. また, 位相格子は概ね格子の法線方向に伝搬する光だけを効率よく回折するため, 伝搬角度の大きな光が多重回折により更に大きな角度に回折される強度は小さく, 最大散乱角度が位相格子の最大回折角度によって決定されるとした.

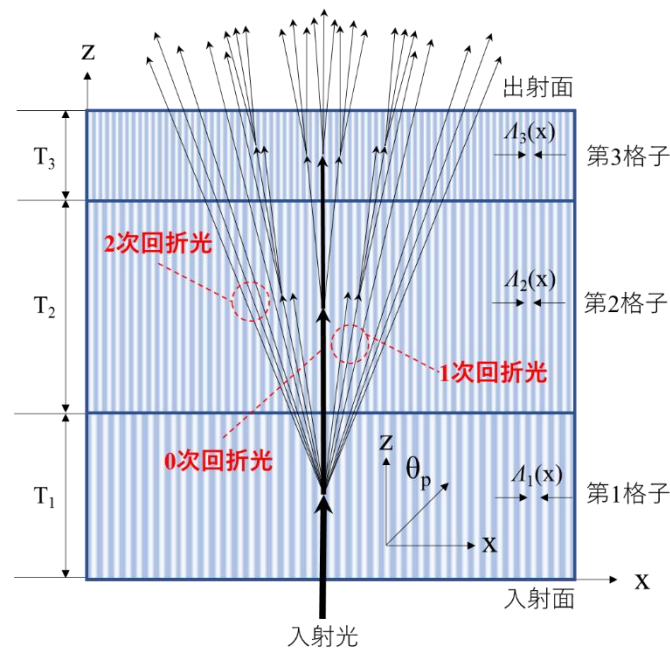


図 2.53 多重回折によりトップハット型光拡散分布が形成される機構の概念図

Sekiguchi らが示した「周期の異なる位相格子の積層による多重回折モデル」は, 現時点で最もトップハット型拡散を定性的に再現した妥当なシミュレーション結果であると考えられる. しかし, 連続的な拡散分布は得られておらず, 実測値よりも拡散幅が広い結果となっている. 定量的にも信頼できるシミュレーション手法とするためには, 実際の屈折率分布や複雑な構造欠陥まで考慮したモデル化が必要となる. そのためには, 2.6 節で計測した屈折率分布測定データを蓄積し, それらを高精度にモデル化に反映させ, 解析に生かす事も重要となる. 複雑な高分子構造をモデル化し

なければ定量的にまではシミュレーションできないという事は、裏を返せば、トップハット型拡散は「周期の異なる位相格子の積層による多重回折」と「層の結合や歪みなどの構造欠陥による光散乱」の両方が要因であると考えられる。

## 2.8 結言

本章では、高分子層構造を形成するための紫外線照射方法、及びハロゲン化合物を用いない 2 成分系で、均一な直線状拡散を発現する新たな材料組成を見出した。そして得られたフィルムの拡散の偏光依存性と波長依存性、高分子層構造の屈折率分布測定を試みた。各検討結果の要点を改めて以下にまとめる。

- (1) 高分子層構造を形成するための紫外線は、搬送方向に対する塗膜への入射角が揃っている必要がある。揃えるためには、スリットを活用して直接光を取り出す事が有効である。また、照度は低い方が良いが、低すぎるとボールレンズ形成位置が下がり過ぎ、拡散特性が低下する。そのため組成ごとに見極めが必要である。
- (2) 環境調和性の観点から、ハロゲン系の高屈折率モノマーの利用を避け、液状の高屈折率モノマーである OPPA に着目して検討を進めた。低屈率側の材料をウレタンアクリレート/メタクリレートで設計し、末端反応性基、分子量、配合比率を検討した結果、設計分子量 10900 の HEMA, IPDI, PPG によるウレタンメタクリレート(ウレタン化合物 D)を選択した。OPPA とウレタン化合物 D の重合比率は 60:40 において広い拡散角度域を発現した。
- (3) 光開始種とその添加量の検討を行った結果、従来の樹脂組成でも使用されている Omnirad 1173 が良く、7.4wt%と比較的多量に添加する事が効果的であった。
- (4) 塗膜の加温は系の粘度を変化させる。加熱するとウレタン化合物 D の反応性が向上し、OPPA の選択的反応を阻害する事により高分子層構造の形成に悪影響を及ぼした。そのため、以降の検討は常温で進める事とした。

- (5) 高分子層構造に入射させる光の偏光状態を変化させても、無偏光であってもヘイズ特性に差異は見られなかった事から、拡散の発現に偏光依存性はない。また波長依存性に関しては、波長が短くなるにつれ、わずかに広がる傾向を示したが、反射型液晶ディスプレイに応用した際の影響は少ないと考え、以降の検討は無偏光の白色光にて進める事とした。
- (6) 位相シフト干渉顕微鏡により、高分子層構造断面の屈折率分布測定を試みた。0.0268と、文献値である 0.04 に近い値が得られたが、比較的層構造の紫外線照射側上層の観察に留まった。更に下層の測定により、0.04 に近づく可能性があるが、紫外線照射によって硬化反応が分離と並行して進む系においては、材料の分離、屈折率差の拡大に限界があると考えられる

## 3. 高分子構造の制御

### 3.1 緒言

第 2 章では、高分子層構造を形成するための紫外線照射条件、及び光強度の均一性の高い直線状の光拡散の発現に適した新たな材料組成を確立した。第 1 章でも述べた通り、直線状拡散を示す光拡散フィルムの反射型液晶ディスプレイへの応用に関しては、先行研究が存在する<sup>[69]</sup>。この方式は直線状拡散が一軸方向の拡散、かつその拡散角度域が狭いため、実用化するためには複数枚積層する必要がある事が課題であると考え。光拡散フィルムの積層は、ディスプレイの総厚増加や画像のぼやけ、コスト増加等の悪影響に繋がる。また、層状構造を有する光拡散フィルムの拡散と透過が急峻に切り替わる性質は、反射型液晶ディスプレイに搭載し、画面を視認する角度を変化させた際、拡散角度域を外れると急激に暗くなる事も視認者に違和感を与える。本章では、これらの課題を高分子構造の制御によって解決すべく、以下に示す 4 つの技術について検討した結果について報告する。

まず初めに、直線状拡散からの脱却について検討した。直線状拡散に伴う一軸方向の拡散を反射型液晶ディスプレイに応用するには、光拡散フィルムの積層が必要である。一方、1 枚の光拡散フィルムで円形や四角形の拡散分布が得られれば、積層が不要となる。そのために、棒状紫外線ランプの搬送方向に垂直な方向(ランプの長軸方向)においては、紫外線の方法がランダムである事に着目し、遮光スリットにより紫外線の平行化を進め、柱状構造の形成を試みた。

第 2 に、高分子層構造を形成した際、フィルム上部には構造が形成されていない領域が存在する事に着目した。これは紫外線硬化を利用した部材でしばしば課題となる、酸素による表面近傍の硬化阻害(酸素阻害)に関係すると考えた。酸素阻害の影響を低減する方法を検討し、この構造未形成領域を取り除く事で、フィルムの薄膜化を検討した。

第3には、上記とは反対に、酸素阻害を積極的に利用して厚い構造未形成領域を形成し、そこへ2回目の平行性を制御した紫外線照射を行う事で、1枚のフィルム内に構造や傾斜角の異なる2種類の高分子構造を形成し、異方性光拡散フィルムの積層に近い効果の発現について検討した。

最後に、第2章の検討において、高分子構造が曲がる事が拡散角度域の拡大に効果があると考えられるため、照射する紫外線の波長制御や、紫外線吸収剤の添加によって塗膜内部で紫外線を吸収する事による効果について検討を行った。また、なぜ構造が曲がるかについて、検証実験を通して考察した。

## 3.2 柱状構造形成による拡散光分布の制御

### 3.2.1 遮光スリットを用いた見込み角制御

直線状拡散ではなく円形や四角形の光拡散分布を得るためには、光拡散フィルム内部に形成する高分子構造を、層状構造から変化させる必要があると考えた。棒状の紫外線ランプ下にハの字スリットを設置する事で、搬送方向(X方向)に対する紫外線は直接光を取り出し平行性が高いが、搬送方向に垂直な方向(Y方向)に対しては図3.1に示すようにランダムである点に着目した。

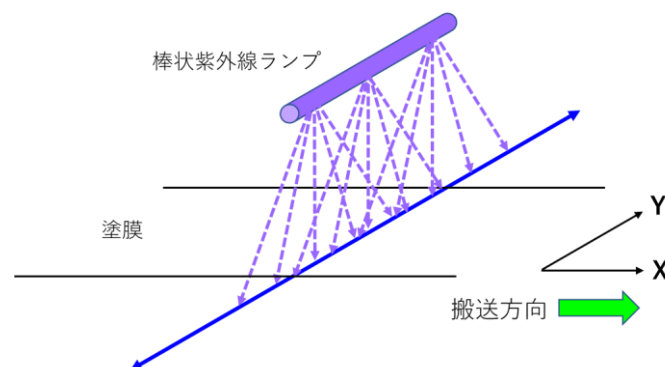


図 3.1 Y 方向における紫外線方向のランダム性

Y 方向に対しては、棒状のランプから紫外線がランダムな方向に広がっている。ここで、図 3.2 に示すように棒状ランプの下に遮光スリットを等間隔に設置すると、スリットの設置高さや間隔によって、そのランダム性を制御し、平行化が可能となる。

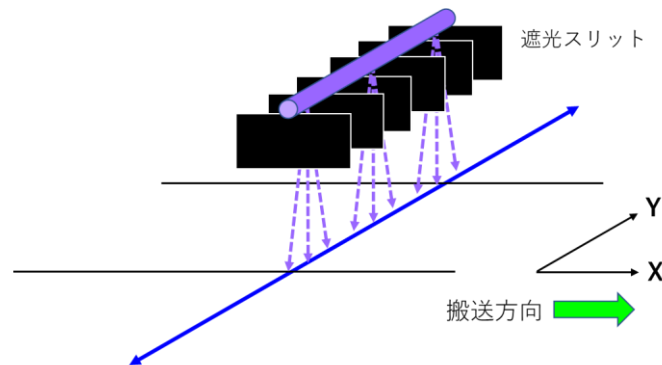


図 3.2 遮光スリットによる Y 方向の紫外線のランダム性制御

図 3.3 に示すように遮光スリットを用いた実験系を組み、塗膜上の 1 点からランプを見上げた際の遮光スリット高さ(280mm)と間隔  $d$  から算出される見込み角  $\alpha$  を変化させ、Y 方向におけるランダム性制御の効果を確認した。ランプ高さは 500mm とし、ランプ直下にハの字スリットを取り付けた状態で実験を進めた。遮光スリットは高さ 210mm の位置に縦 70mm×横 150mm×厚さ 1mm の黒色塗装した鉄板を、治具を用いて配置した。遮光スリットを設置しない場合の見込み角  $\alpha_{\max}$  は 41.0°であり、 $d$  を 5mm まで狭めると  $\alpha$  は 1.0°となる。X 方向における見込み角  $\alpha$  をランプ高さ 500mm、ランプ直径 25.4mm から算出すると 2.9°であり、高分子層構造が形成される事から、 $\alpha=1.0^\circ$  は十分に平行性が高いと言える。

100 $\mu\text{m}$  厚の PET フィルム上に 200 $\mu\text{m}$  厚の混合液 D2 の塗膜を形成し、ランプ直下に静置した後、 $\alpha$  値を変化させて紫外線を照射し、各試料を作製した。なお、硬化させた塗膜表面には 38 $\mu\text{m}$  厚の PET フィルムをラミネートし、これまでと同様に散乱光(照度 220mW/cm<sup>2</sup>, 積算光量 212mJ/cm<sup>2</sup>)を照射して最終硬化させた。



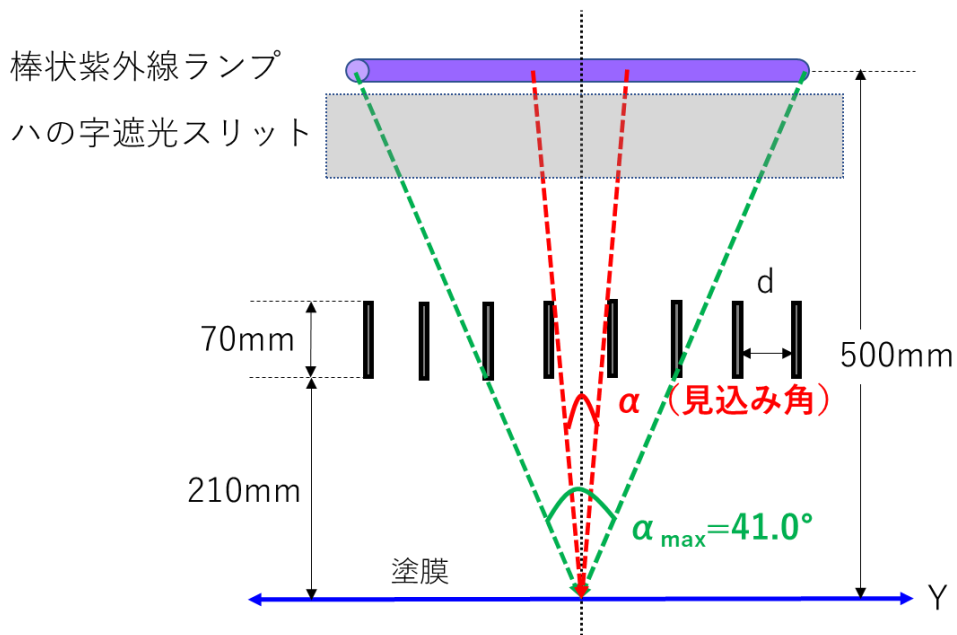


図 3.3 遮光スリットを用いた実験系の概略図

### 3.2.2 楕円率の評価

作製した各試料を床面から 100mm の高さに治具を用いて設置し、レーザーポインター (RABBIT 社製, RX-4N) の光を法線方向から入射させて拡散光分布の形状を簡易的に写真撮影した結果を図 3.4 に示す。遮光スリットを設置せず、 $\alpha$  値が  $41.0^\circ$  の時は直線状の光拡散分布だが、 $\alpha$  を  $8.2^\circ$  まで小さくすると変化が現れ始め、わずかに Y 方向に広がった分布となった。次いで  $\alpha$  を  $4.1^\circ$  まで小さくすると明らかに直線状の形状ではなく、楕円形状と言える光拡散分布となった。最後に、 $\alpha$  を  $1.0^\circ$  まで小さくすると、Y 方向へも十分に分布が広がり、円形の光拡散分布を得た。

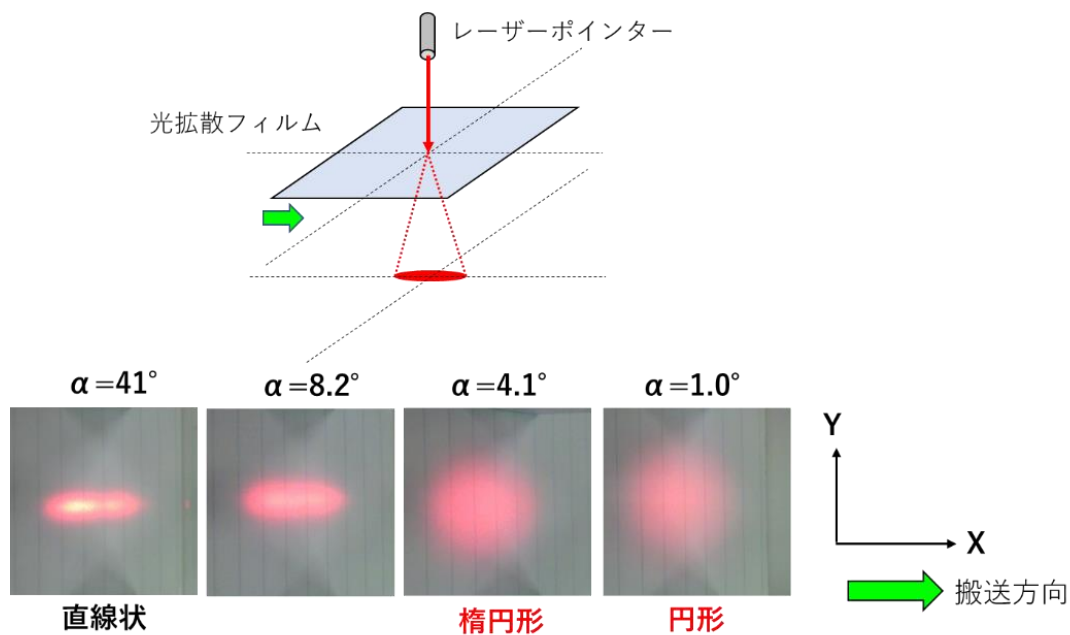


図 3.4 見込み角と拡散光分布形状

次に、変角測色計(スガ試験機社製, VC-2)を用いて光拡散特性を評価した。図 3.5 に示すように、光源の光の入射角度を任意に定め、光拡散が発現する角度から試料に光を入射し、受光器側の角度を  $1^\circ$  ずつ変化させながら明度を測定する。拡散光の明度を測定する事で、ある角度から光を入射させた際の、拡散光の明度分布を知る事ができる。本装置は主に金属光沢があり、見る角度によって色が変わるような材料の計測に用いられ、光の入射角度や試料角度、検出器の移動範囲の設定自由度が高いため、光拡散特性の測定に使用した。

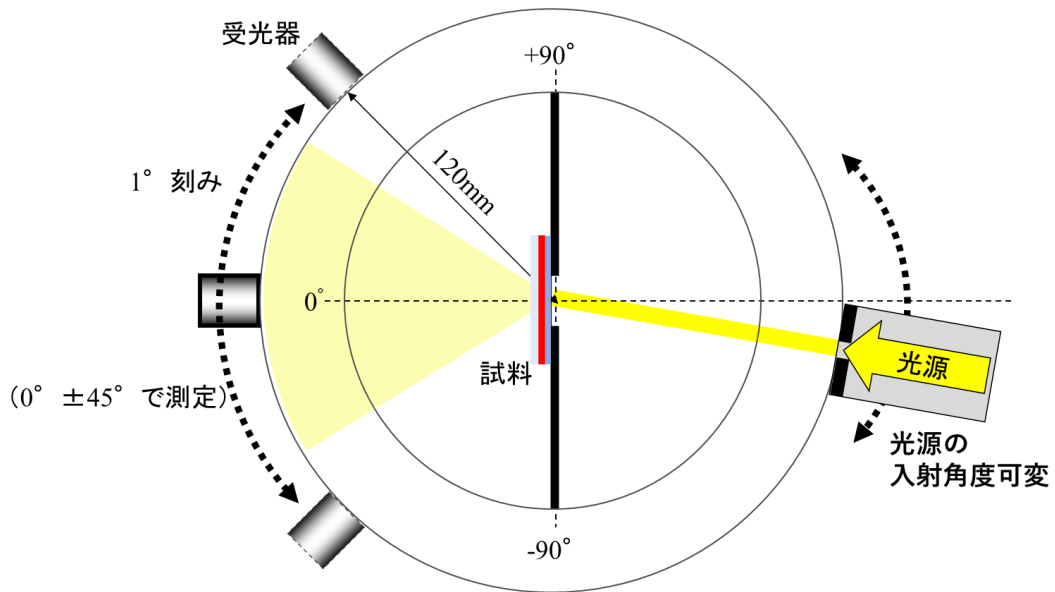


図 3.5 変角測色計の測定光学系

0°で平行ビーム光を入射させる事により、 $\alpha=41.0, 4.1, 1.0^\circ$ で作製した試料の X, Y 方向の拡散光分布を測定した. Y 方向の拡散光分布は図 3.5 における試料の向きを 90°回転させて測定した. 図 3.6 に  $\alpha$  値ごとの X, Y 方向の拡散光分布を相対明度で比較した結果を示す. 直線状拡散から楕円形状, 円形と変化するに従い, Y 方向の分布が広がり, X 軸の分布に近づく事がわかる.

同図の縦軸を相対明度としたのは, 各測定結果における明度の最大値を 1 として規格化し, 明度の半値となる角度幅を求めるためである. そして, X, Y 方向の明度の半値となる角度幅の比 (Y 軸の半値角 / X 軸の半値角) から楕円率を算出した. すべての  $\alpha$  値で作製した試料について, 楕円率を求めプロットした (図 3.7).

楕円率は拡散光が円形に近づくほど高くなる. 理想的な円形拡散 (真円) は楕円率=1.0 である.  $\alpha=8.2^\circ$ までは低い楕円率が,  $\alpha=4.1^\circ$ で急激に上昇した理由は, 今回の実験系は  $\alpha=8.2^\circ$ までは隣接するスリットを通過した紫外線も, 塗膜上の各位置に混入し得る状況であった事が考えられる. 従って,  $\alpha=8.2^\circ$ までは直線状の拡散から変化が起きず, 隣接するスリットの影響が低下する  $\alpha=4.1^\circ$ から楕円率が上昇したと考える.

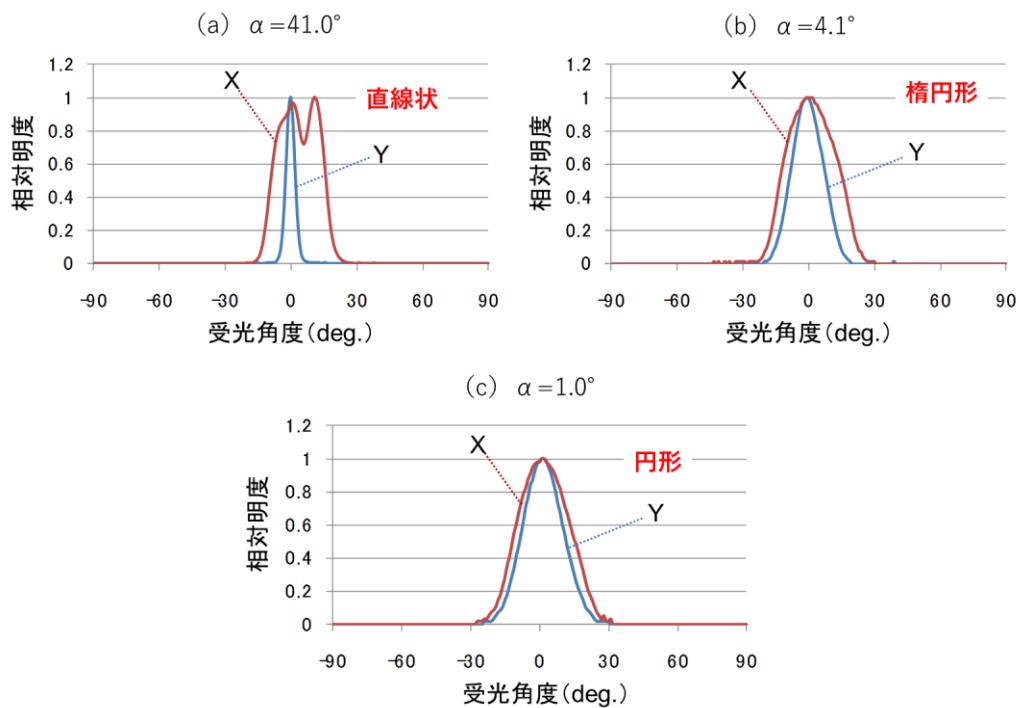


図 3.6 見込み角と X, Y 方向明度分布の関係

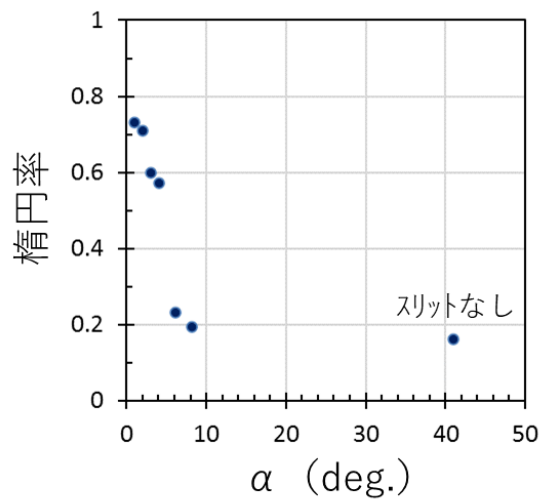


図 3.7 見込み角と楕円率の関係

### 3.2.3 高分子構造の観察

次に、拡散光形状の変化を高分子構造の点から確認した。  $\alpha = 41.0, 4.1, 1.0^\circ$  で作製した各試料を

X, Y 各方向で切断し, 光学顕微鏡の反射モードで観察した結果を図 3.8, 及び図 3.9 に示す. 同図では高屈折率な部分は反射光が強く明るく見える. X 方向の切断面(図 3.8)にはいずれも縦方向の縞模様が見られる.  $\alpha=1.0^\circ$ の画像を見ると, 上部に厚い構造未形成領域があり, 縞模様が見られる厚みが薄い. この原因としては, 5mm という狭い間隔で遮光スリットを配置し, 隣接するスリットを通過する紫外線の混入がないため, 紫外線の照度が低下した事が考えられる. それは, 照度が低いと酸素阻害の影響を受けやすく, 構造未形成領域が厚くなると考えられるためである. 実際に  $\alpha=1.0^\circ$ の実験系の塗膜上の照度を測定したところ,  $1.18\text{mW}/\text{cm}^2$  であり,  $\alpha=41.0^\circ$ の際の照度  $3.2\text{mW}/\text{cm}^2$  から大幅に低下していた.

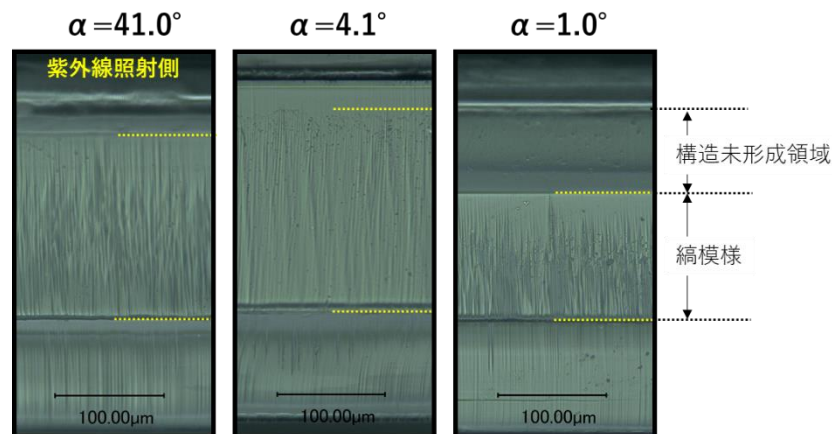


図 3.8 X 方向切断面の光学顕微鏡観察結果

一方, Y 方向の切断面(図 3.9)を見ると,  $\alpha=41.0^\circ$ では層状構造におおよそ平行に切断しているため, 縞模様が見えにくくなる. フィルム面に対し垂直方向に切断した際の刃先の跡だけが残っており, この跡は基材として使用した PET フィルムの切断面にも見られる.  $\alpha=4.1^\circ$ の切断面には乱れた模様が現れているが縞模様とは言えない. 図 2.24 で従来の樹脂組成<sup>[78]</sup>を使って作製した高分子層構造の Y 方向切断面に近い. これが  $\alpha=1.0^\circ$ になると, 同試料の X 方向切断面ほどではないが, 縞模様が見られる. X, Y どちらの切断面にも縞模様が見られるという事は, 円, あるいは多角

の高分子柱状構造が形成されているものと考えられる。

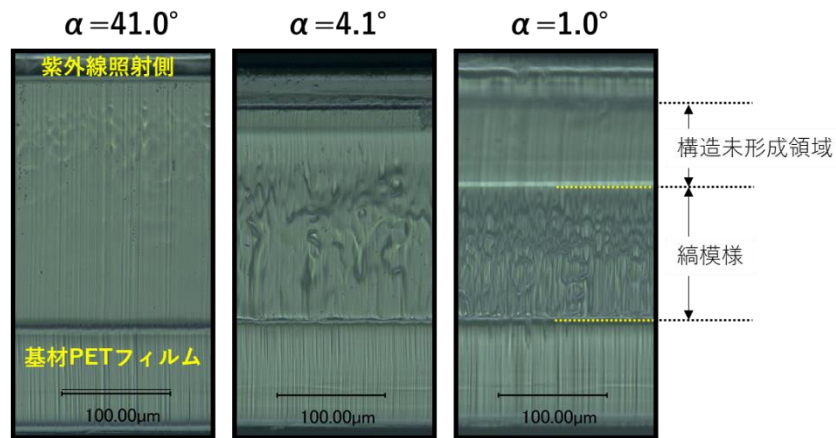


図 3.9 Y 方向切断面の光学顕微鏡観察結果

高分子構造が層状からどのように変化して行くのかを、より詳しく把握するために、これまで角度可変スライサーを用いる際の切断方向は垂直(90°)としていたが、これを45°傾けて斜め方向に切断して断面の観察を行った。観察結果を斜め切断方向のイメージと共に図 3.10 に示す。

層状構造が形成されている  $\alpha=41.0^\circ$  の切断面には、横方向に連続した明るい高屈折率材料成分の多い縞模様が見られ、層状構造の形成を裏付ける結果である。一方、 $\alpha=4.1^\circ$  の場合、画像上部の高分子構造が形成され始める位置付近を見ると、横方向の縞模様が連続しておらず、明るい縞模様は所々で途切れている。そして  $\alpha=1.0^\circ$  になると縞模様の途切れる間隔は更に短くなっている。

$\alpha=1.0^\circ$  において高分子構造の形成開始位置である画像中央付近を見ると、明るい箇所の様子は縞と言うよりも円形に近い。中央より少し上のあたりは高分子構造が疎であり、明るい箇所が円形に近い。何れの X 方向切断面を見てもフィルム下部にいくにつれて縞模様の幅は広がる傾向にあるため、斜め切断した各フィルムの下部の画像によって、高分子構造が途切れたり、接合したりしている事がわかる。

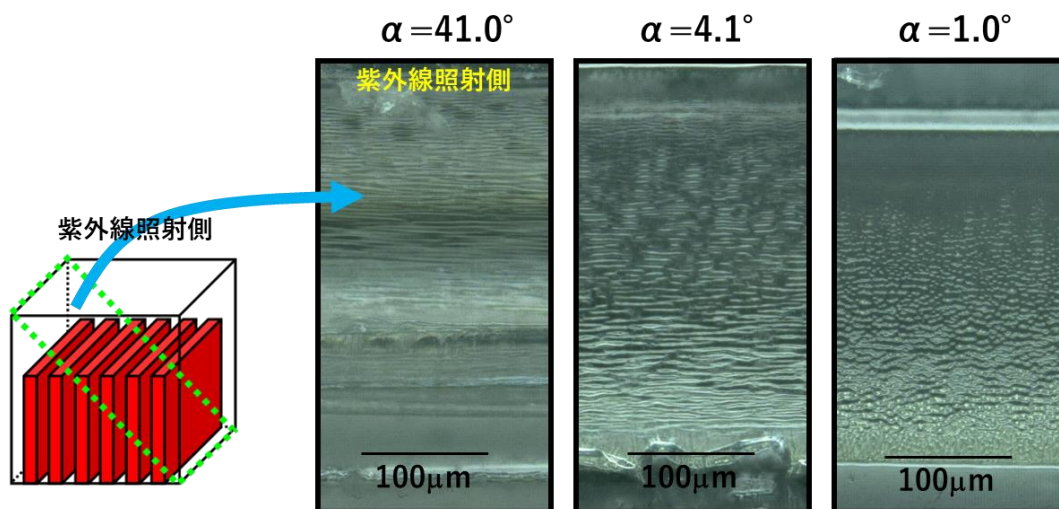


図 3.10 斜め 45°切断面の光学顕微鏡観察結果

各方向で切断した断面の観察結果を、図 3.11 示すようなフィルム面内イメージ、及びモデル構造に整理した。フィルム面内イメージは斜め切断観察の結果を簡略化して描いた。楕円形の拡散分布を発現する高分子構造モデルは、層状構造が短くなった板状構造に、円形の拡散分布の場合は円柱状構造(以下、柱状構造)で表す事ができる。

$\alpha$	41.0°	4.1°	1.0°
拡散光形状	直線状	楕円形	円形
フィルム面内イメージ			
モデル構造	 層状構造	 板状構造	 柱状構造

図 3.11 直線状から楕円状、円形に至るまでの高分子構造の変化イメージ

### 3.2.4 平行光露光機の検討

搬送の進行方向(X方向)と、それに垂直な方向(Y方向)の入射光束の平行性(コリメート性)を高める事が、柱状の高分子構造形成に寄与するのであれば、棒状光源の下にハの字スリットと遮光スリットを取り付けた疑似的な平行光照射光学系よりも、従来の平行光露光機を用いた照射が理想的なのではないかと考えた。そこで、平行光露光機(ジャテック社製)を用いた検討を行った。本装置の光源はショートアークランプであるが、棒状光源と同じ高圧水銀ランプである。有効照射範囲は70mm×70mmであった。そして、本装置では塗膜との距離(ランプ高さ)や減光フィルターではなく、ランプの出力によって照度を調整した。

露光装置から放射される光の平行性を表すのに、一般的にはコリメーション半角、あるいはデクリネーション角という指標が用いられる<sup>[97]</sup>。コリメーション半角とは照射される面上のある点から見上げた光源の大きさを角度で表したものであり、本装置のコリメーション半角は1.5°であった。デクリネーション角とは光源の中心から放射された光線と光軸とがなす角度の最大値であり、本装置のデクリネーション角は1.0°であった。遮光スリットを用いた実験で定義した見込み角 $\alpha$ の半値は、コリメーション半角と近い考え方である。

本装置を用い、100 $\mu$ m厚のPETフィルム上に150 $\mu$ m厚の混合液D2の塗膜を形成し、照度1.2mW/cm<sup>2</sup>、積算光量28.8mJ/cm<sup>2</sup>の条件で0°入射となるよう静止照射した。得られた試料について変角測色計を用いてX、Y方向の拡散光分布を計測した。この時、光源の光はフィルム面に対し垂直(0°)に入射させた。測定結果を図3.12に示す。同図からわかるようにX、Y方向の分布は重なり、楕円率は1.0であった。本結果より、棒状光源下にスリットを設置した光学系よりも、平行光露光機を用いた方が、より理想的な柱状構造を形成し、円形の光拡散を発現させる事ができる事がわかった。従って、本章以降の検討では、柱状構造形成には平行光露光機を用いて実験を進める事とした。



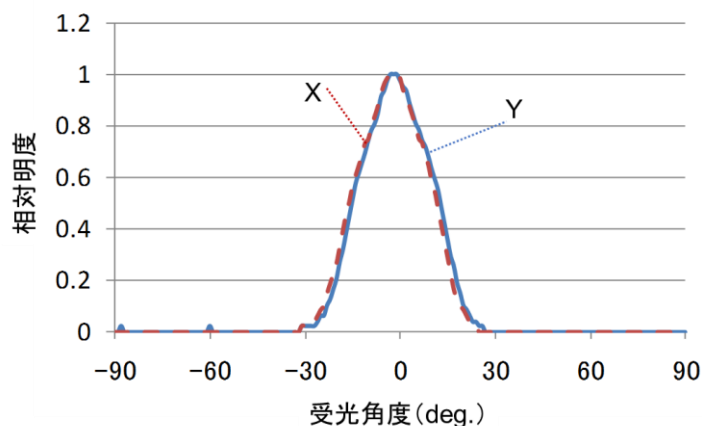


図 3.12 平行光露光機を用いて作製した試料の X, Y 方向の明度分布

### 3.3 重合反応促進による薄膜化

第 2 章で最適化した混合液 D2 の組成を用いて高分子構造を形成した光拡散フィルムをはじめ、多くの試料の切断面観察結果(例えば図 2.30(b))を見ると、フィルムの表面近傍には縞模様が確認できず、高分子層構造が形成されていない領域(構造未形成領域)が存在するのがわかる。図 2.34(a)のように、光開始剤の添加量が少なく、1 回目の紫外線照射後にウレタン化合物 B が偏析したと考えられる場合もあるが、本混合系には酸素阻害が深くかかわっていると考えた。

これまでの検討では、塗膜表面を空気に暴露した状態で紫外線を照射し、試料作製を進めてきた。空気中には約 21vol%の酸素が含まれており、酸素の共存下でラジカル重合反応を行ってきたと言える。酸素共存下では、紫外線を照射して光開始剤の開裂等によってラジカルを生成し、成長する反応と、発生したラジカルが酸素によって脱活性する反応とが競合する。後者が多く進むほど、酸素による重合阻害の影響が大きい<sup>[98, 99]</sup>。一般的に、酸素阻害の影響は被膜表面のわずかな部分のみであるが<sup>[98]</sup>、本硬化系は高分子構造が形成されていない領域という観点で考えた場合、厚いものでは数十  $\mu\text{m}$  も酸素阻害の影響を受ける。これは分子量や末端反応性基によってウレタン化合物の重合反応性を意図的に下げている事、高分子層構造を下部方向へ成長させる

には核となるボールレンズを形成する必要がある事、照射する紫外線の照度が低い事などが複合的に影響し、酸素阻害の影響が大きくなったと推察する。

紫外線硬化を利用した薄膜コーティングやインキの分野においては、酸素阻害の影響は重大な課題であり、これまでに様々な対策が検討されてきた<sup>[100, 101]</sup>。例えば照射する紫外線の照度・積算光量、光開始剤種とその添加量、不活性ガスによる置換などが挙げられる。

第 2 章において材料組成の最適化を検討する過程で行った断面観察の結果から、以下の点に関しては確認済みである。①照射する紫外線の照度が高いと光拡散性能が低下する(表 2.1)ため、高照度化検討は不適切である。②空気曝露下では OPPA とウレタン化合物の配合比率を変化させても、構造未形成領域に影響はない(図 2.30)。③光開始剤添加量で構造未形成領域の厚みが減少する傾向があるが、これ以上減らす事はできない(図 2.32)。④5 種類の光開始剤種を検討した限りでは、構造未形成領域への影響は見られない(図 2.36)。

従って、まだ検討していない不活性ガスによる置換について実験する事とした。空気中に約 78vol%含まれる窒素はラジカル重合においては不活性であるため、不活性ガスとして窒素を用いた。200 $\mu$ m 厚の混合液 D2 の塗膜を 100 $\mu$ m 厚の PET フィルム上に形成し、窒素を充填可能な硝子ケースの中に設置した。圧力 0.2MPa, 1 分間の条件で窒素を充填し、酸素濃度が 100ppm 以下である事を、酸素濃度計(東レエンジニアリング社製, LC-450)を用いて確認した。

もう一つの手段として、PET フィルムを露光前の塗膜表面にラミネートし、表面を被覆した状態で紫外線を照射する方法を検討する事とした。PET フィルムで表面を覆ってしまえば、酸素阻害の影響を遮断する事ができると考えた。反射型液晶ディスプレイの構成においては、PET のように複屈折によって偏光を乱すフィルムを、鏡面ミラー電極と偏光板との間に配置する事はできないが、予め PET にシリコン系の離型剤で離形処理を施しておけば、製造工程において PET フィルムを剥離して使用する事ができる。そこで、200 $\mu$ m 厚の混合液 D2 の塗膜を 100 $\mu$ m 厚の PET フィルム上に形成し、表面に 38 $\mu$ m 厚の PET フィルムをラミネートした試料を作製した。

空気曝露下(参照用)、窒素雰囲気下、及び 38 $\mu$ m 厚の PET フィルムで表面被覆という 3 種類

の条件で、塗膜に紫外線を照射して、高分子層構造を有する光拡散フィルムを作製した。紫外線照射条件や他のフィルム作製方法はこれまでと同様、ハの字スリットを使用し、75%減光フィルターは不使用、ランプ高さ 500mm、紫外線入射角 10°、ライン速度 0.25m/min とした。ただし、窒素雰囲気下での露光はガラス越しでの露光となり照度が低下するため、ガラス透過後の照度が空気曝露条件と同じになるよう、ランプ出力を増加させた。光学顕微鏡を用い、得られた各試料の切断面を光学顕微鏡により反射方式で観察した結果を図 3.13 に示す。同図より、空気曝露下では 43 $\mu\text{m}$  ある構造未形成領域の厚みが、窒素雰囲気下で露光する事で 25 $\mu\text{m}$  へと減少し、更に PET フィルムで表面を被覆する事で、そのほとんどを除去できている。構造未形成領域の厚みが酸素阻害の影響を受ける事を明確に示す事ができ、それを除く上では PET フィルムの被覆が最も有効な手段である事がわかった。PET フィルムで被覆した紫外線露光では、酸素阻害の影響を受けないため重合反応が促進され、表面付近でボールレンズが形成されたと考える。

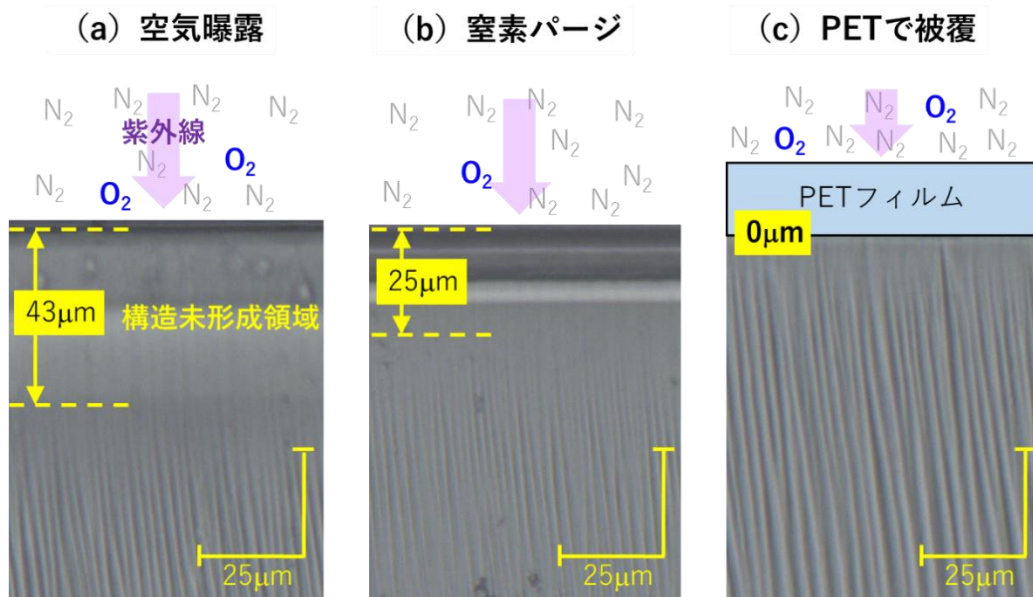


図 3.13 塗膜表面の酸素阻害対策と構造未形成領域の観察

次に、図 3.13 で比較した試料のうち、PET で被覆して露光した試料(200 $\mu\text{m}$  厚塗膜)を 150 $\mu\text{m}$  厚で作製し直した。重合反応促進によって構造未形成領域が取り除かれたという事は、その厚み分の薄膜化が可能であると考えたためである。他の条件で作製した 200 $\mu\text{m}$  厚の試料と比較する事で、構造未形成領域を取り除いた事による薄膜化の効果について評価した。

光拡散特性の評価には、変角測色計を用いた。光源を 10°の角度から入射して測定した際の比較結果を図 3.14 に示す。PET フィルムで被覆して作製した試料は、膜厚を 150 $\mu\text{m}$  まで低減したにもかかわらず、これまでの空気曝露下で露光した試料と同等の光拡散の分布を示している事から、薄膜化の効果は得られたと判断する。同じ光拡散特性が発現するのであれば、ディスプレイの総厚低減や画像のぼやけ低減、コスト削減の観点から薄い方が好ましいため、非常に有用な手法である。

一方、窒素雰囲気下で作製した試料の光拡散特性は、直線状拡散の分布が狭くなると同時に全体的に明度が上昇して光拡散が減少している。窒素ページの場合、構造未形成領域の厚み低減効果は確認されたが、高分子層構造の屈折率差が他の条件よりも小さくなった等の要因が考えられる。

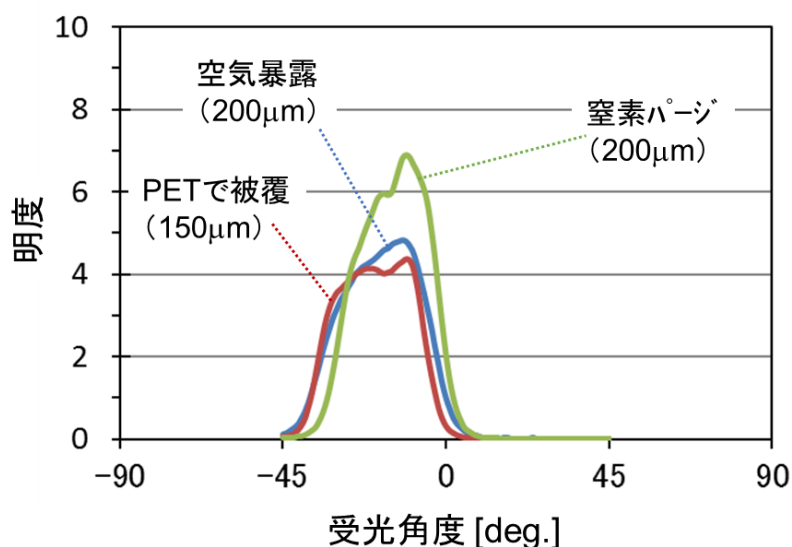


図 3.14 PET で被覆して作製した試料の薄膜化効果

### 3.4 二段階紫外線露光工程の導入

#### 3.4.1 構造未形成領域の紫外線照度依存性

前節で行った検討の中で、遮光スリットの間隔  $d$  を  $5\text{mm}$  まで狭めて作製した試料の切断面を観察したところ、非常に厚い構造未形成領域が存在する事を確認した。また、それは紫外線照度の影響である事が示唆された。そこで柱状構造に限らず、層状構造を作製する光学系を用いても同様に、照度を低下させると構造未形成領域が厚くなるのかを調べた。

紫外線の照射条件はこれまでと同様、ランプ高さ  $500\text{mm}$  でハの字スリットを使用し、ライン速度  $0.25\text{m/min}$  としたが、減光フィルターを利用して照度を  $3.7, 2.4, 1.2\text{mW/cm}^2$  と変化させた。また、紫外線入射角は  $35^\circ$  とした。 $200\mu\text{m}$  厚の混合液 D2 の塗膜に空気曝露下で露光し、各照度条件で試料を作製した。図 3.15 に示すように、得られた試料の搬送方向の切断面を観察したところ、高分子層構造を形成する光学系であっても、構造未形成領域の厚みは照度低下と共に厚くなる事を確認した。 $1.2\text{mW/cm}^2$  の際の構造未形成層領域の厚みは  $104\mu\text{m}$  に達した。照度が低いほど酸素阻害の影響を受け、構造未形成領域が厚くなったと考える。

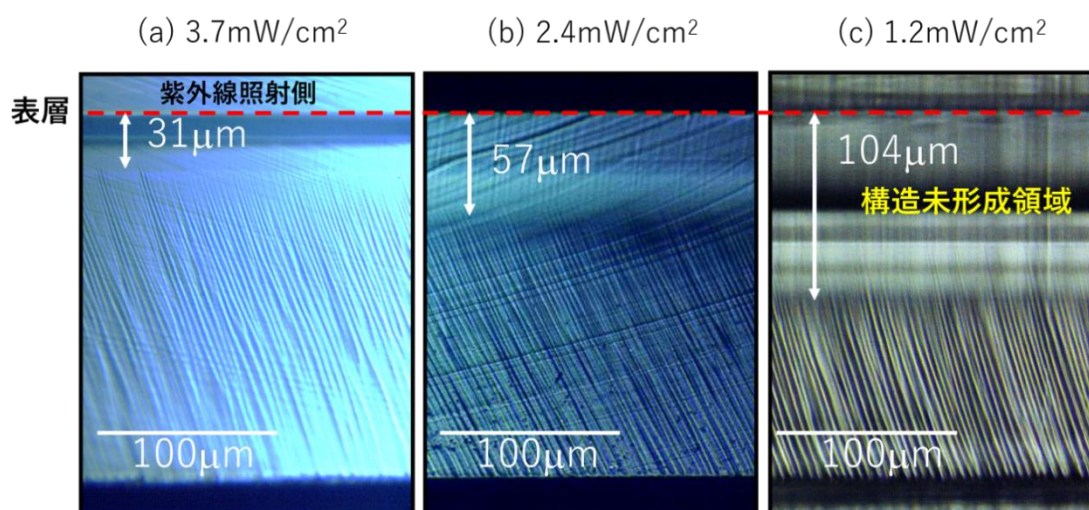


図 3.15 異なる紫外線照度における構造未形成領域の観察

### 3.4.2 PET 被覆後の 2 回目紫外線露光による高分子構造の追加形成

3.2 節では、構造未形成領域は光拡散に寄与しないため不要な層であると捉え、PET フィルムを被覆して紫外線を照射する手法により除去する技術を検討した。しかし本節では反対に、この構造未形成領域を積極的に厚くし、有効利用する事を考えた。図 3.16 に示すように、例えば図 3.15 (c) のような傾斜した高分子層構造を形成した後、入射角  $0^\circ$  で層状構造を追加形成する事ができれば、傾斜角の異なる 2 枚の光拡散フィルムを積層した場合と同等の効果を、1 枚で実現できる可能性がある。また層状構造ではなく、柱状構造で傾斜角の組み合わせを変化させて作製すれば、広い拡散角が得られ、反射型液晶ディスプレイに応用できるのではないかと考えた。

実際の連続生産を意識した 2 段階紫外線露光工程を、傾斜角の異なる柱状構造形成を例に以下に説明し、その概略を図 3.17 に示す。

- (a) 均一な厚みの塗膜を形成する。
- (b) 平行光露光機を用い、ランプ角度と遮光板によって入射角を制御し、空気曝露下で低照度な紫外線を照射する事で、傾斜した柱状構造をフィルム下部に形成する。
- (c) 1 回目の紫外線露光で形成したフィルム上部の厚い構造未形成領域に、PET フィルム(場合によってシリコーン系剥離剤をコートして離形性を付与したもの)をラミネートする。
- (d) 2 回目の露光として平行光露光機を用い、ランプ角度と遮光板によって入射角を制御し、PET フィルムで被覆して酸素阻害の影響を防いで紫外線を照射する事で、フィルム上部の構造未形成領域に柱状構造を追加形成する。

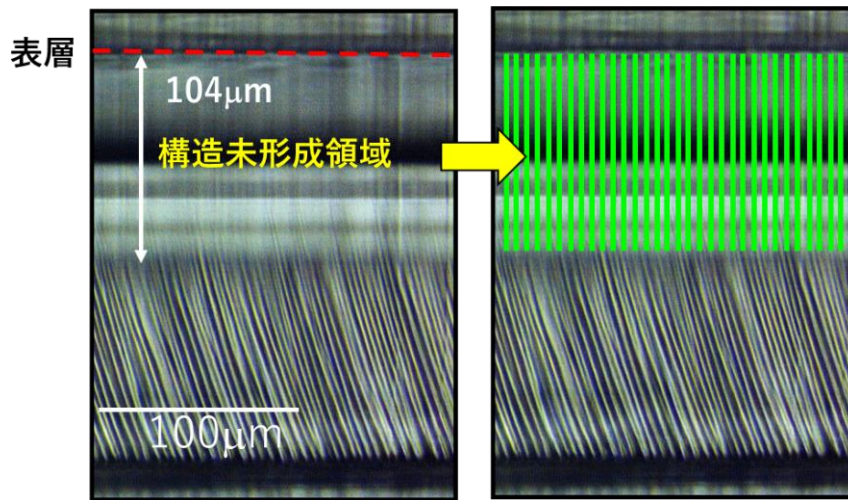


図 3.16 構造未形成領域への高分子構造の追加形成イメージ

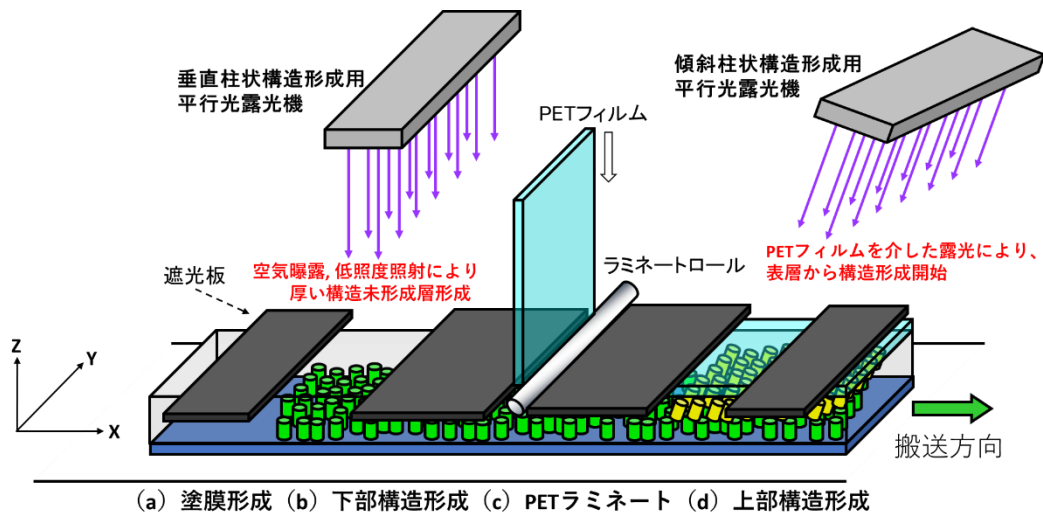


図 3.17 2段階紫外線露光工程の概略図

### 3.4.3 積層効果による拡散光分布の拡大

2段階紫外線露光工程の効果を検証するために、高分子構造の種類や傾斜角の組み合わせを変化させて実験を行った。なお、1回目の紫外線露光に関しては、積算光量が高すぎると構造未形成領域は層状構造の無い状態で硬化反応が進み、PETフィルムで被覆後に2回目の紫外線露光によって構造を追加形成する事ができなくなる事を事前確認した。積算光量の適切な範囲は25~50mJ/cm<sup>2</sup>であった。

まず初めに、傾斜角の異なる層状構造の組み合わせによる、直線状拡散の拡大について検討した。200 $\mu\text{m}$  厚の混合液 D2 の塗膜を 100 $\mu\text{m}$  厚の PET フィルム上に形成し、空気曝露下でランプ高さ 500mm、ハの字スリット使用、75%減光フィルター設置、ライン速度 0.25m/min、入射角 5°、照度 1.2mW/cm<sup>2</sup>、積算光量 28mJ/cm<sup>2</sup> の条件で 1 回目の紫外線を照射し、フィルム下部に層状構造を形成した。同時に形成された構造未形成領域上に 38 $\mu\text{m}$  厚の PET フィルムをラミネートし、酸素阻害の影響がない状態で、ランプ高さ 500mm、ハの字スリットを使用、ライン速度 0.25m/min、入射角 22°、照度 3.5mW/cm<sup>2</sup>、積算光量 32mJ/cm<sup>2</sup> の条件で 2 回目の紫外線を照射し、内部に傾斜角の異なる 2 つの層状構造を有する試料を得た。また、本試料とは別に、1 回目の紫外線を照射して PET フィルムをラミネートした後、2 回目に散乱紫外光を照射した試料も作製した。2 回目に散乱紫外光を照射した試料は上部に構造が形成されていない事を確認済みであり、2 回目の平行性を高めた紫外線露光によって傾斜した層状構造を追加形成した事による拡散特性への影響を比較する事ができる。

2 回目の紫外線露光によるフィルム上部の層状構造有無の試料において、搬送方向の切断面を光学顕微鏡の反射モードで観察した。そこから推察されるモデル構造、及び微小径平行光を入射して視野角測定器で測定した拡散透過光分布を図 3.18 に示す。

断面観察結果の比較より、紫外線 5°入射で形成した垂直に近い層状構造の上部に、傾斜した層状構造が形成されている。また、フィルム下部の層状構造側から微小径平行光を入射させると、2 回目の紫外線露光によって傾斜した層状構造を追加形成した事により、直線状拡散の分布が広がる効果が得られた。傾斜角の異なる 2 枚の層状構造を有する光拡散フィルムを積層した場合と同様に、フィルム下部の層状構造で拡散した光が、上部の傾斜した層状構造への入射光となる。このうち、上部の傾斜した層状構造によって直線状拡散が発現する角度域に入射した光が、更に上部傾斜層状構造で直線状に拡散する事で、広い分布の直線状拡散が得られたと考える。



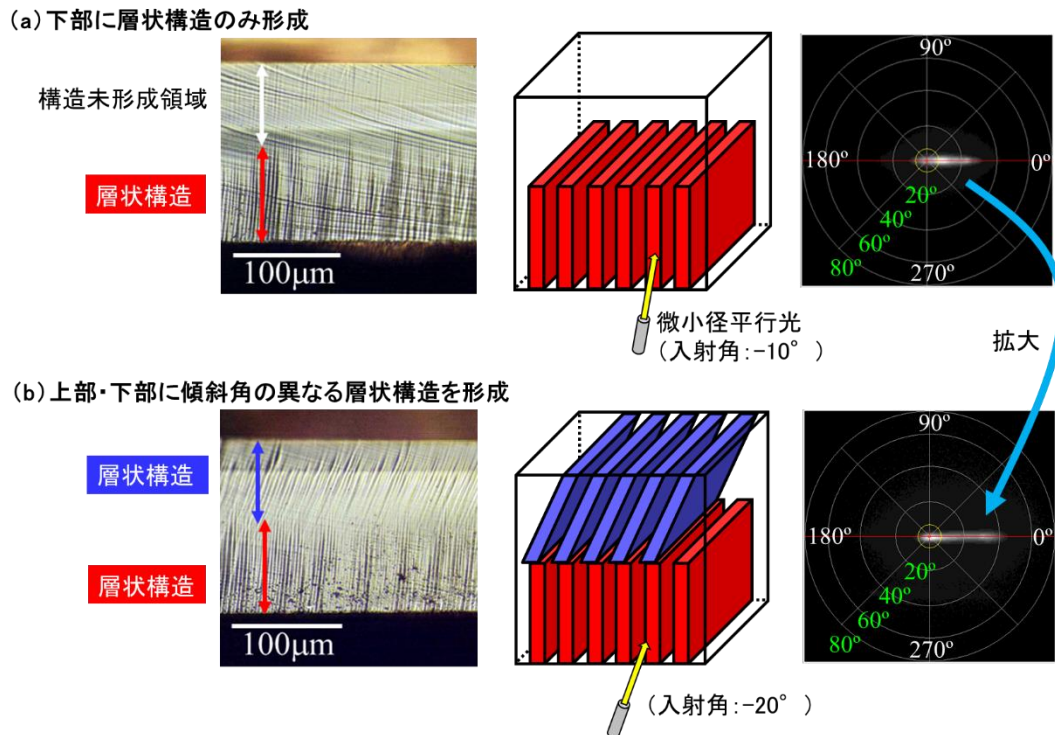


図 3.18 2 段階紫外線露光工程導入による直線状拡散の拡大効果

次に、1 枚のフィルム内に層状構造と柱状構造を複合化する実験を行った。200 $\mu$ m 厚の混合液 D2 の塗膜を 100 $\mu$ m の PET フィルム上に形成し、空気曝露下でランプ高さ 500mm、ハの字スリットを使用して、75%減光フィルター設置、ライン速度 0.25m/min、入射角  $0^\circ$ 、照度 1.2mW/cm<sup>2</sup>、積算光量 30mJ/cm<sup>2</sup> の条件で 1 回目の紫外線を照射し、フィルム下部に層状構造を形成した。構造未形成領域上に 38 $\mu$ m 厚の PET フィルムをラミネートし、酸素阻害の影響がない状態で平行光露光機を使用して、ライン速度 0.20m/min、入射角  $0^\circ$ 、照度 3.7mW/cm<sup>2</sup>、積算光量 36mJ/cm<sup>2</sup> の条件で 2 回目の紫外線を照射し、垂直な層状構造と柱状構造とを有する試料を得た。今回も比較のため、本試料とは別に 1 回目の紫外線を照射して PET フィルムをラミネートした後、2 回目に散乱紫外光をした試料も作製した。

2 回目の紫外線露光によるフィルム上部の柱状構造有無の試料において、搬送方向の切断面を光学顕微鏡の反射モードで観察した。そこから推察されるモデル構造、及び微小径平行光を入射して視野角測定器で測定した拡散透過光分布を図 3.19 に示す。

2 回目に平行光を照射した場合、上下共に垂直な高分子構造が形成されているため、切断面の上部にも縦方向の縞模様が追加形成されている。簡易的なモデル構造は図示した通りであり、柱状構造側から微小径平行光を入射させると、円形の拡散が垂直な層状構造により横方向に引き延ばされ、広く均一性の高い楕円形の拡散パターンが得られている。フィルム内に層状構造と柱状構造を複合化する事は、直線状や円形の拡散を離れ、これまでにない拡散光制御が可能となる。

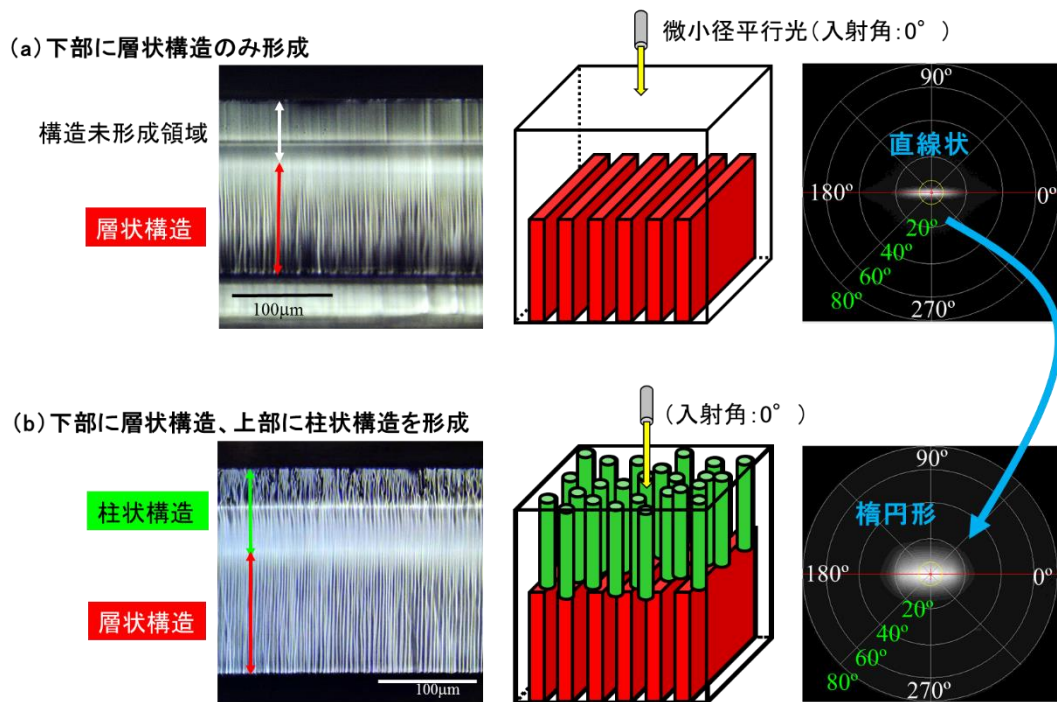


図 3.19 2 段階紫外線露光工程導入による円形拡散効果

最後に、反射型液晶ディスプレイ用に最も効果が期待できる傾斜角の異なる柱状構造の組み合わせによる、円形拡散角の拡大効果について検討した。200 $\mu\text{m}$  厚の混合液 D2 の塗膜を 100 $\mu\text{m}$  の PET フィルム上に形成し、空気曝露下で平行光露光機使用、ライン速度 0.20m/min、入射角 0 $^\circ$ 、照度 1.0mW/cm $^2$ 、積算光量 26mJ/cm $^2$  の条件で 1 回目の露光を行い、フィルム下部に垂直な柱状構造を形成した。次いで構造未形成領域上に 38 $\mu\text{m}$  厚の PET フィルムをラミネートして、酸素阻

害の影響がない状態で再び平行光露光機使用し、ライン速度 0.20m/min, 入射角 20°, 照度 3.7mW/cm<sup>2</sup>, 積算光量 35mJ/cm<sup>2</sup> の条件で 2 回目の露光を行い、傾斜角の異なる 2 つの柱状構造を有する試料を得た。また、今回も 2 層構造試料とは別に、最初の紫外線を照射して PET フィルムをラミネートした後、2 回目に散乱紫外光を照射した試料も作製し比較に用いた。

2 回目の紫外線露光によるフィルム上部の傾斜柱状構造有無の試料について、搬送方向の切断断面を光学顕微鏡により反射観察した。そこから推察されるモデル構造と微小径平行光を入射して視野角測定器で拡散透過光分布を測定し、円形拡散の拡大効果をまとめた結果を図 3.20 に示す。

下部にのみ柱状構造を形成した図 3.20(a)の切断面の画像と見ると、下部に垂直な縞模様が観察されることから、柱状構造が形成されている。そして、図 3.20(b)では上部に傾斜した縞模様が観察されるため、モデル図に示すような傾斜した柱状構造が追加形成されたと考える。2 回目の紫外線露光によって傾斜柱状構造を形成した層の厚みが、図 3.20(a)における構造未形成領域の厚みよりも厚く見える。これは垂直な柱状構造の上部が未硬化で柔らかく疎になっているため、そこに重複する形で傾斜柱状構造が形成された事によると考える。

次に、拡散透過光分布の測定結果を比較すると、2 回目の平行光を 20°で入射した露光によって傾斜柱状構造を追加形成した効果は明らかであり、1 回目の露光のみでは正面を中心とした円形拡散であるが、非常に広い大円形の拡散透過光となった。これは図 3.18 で得られた傾斜角の異なる層状構造の積層効果と同様に、フィルム下部の垂直な柱状構造で拡散した光のうち、上部の傾斜柱状構造の拡散領域に入射した光が、更に上部傾斜柱状構造で円形に拡散したと考えられる。このような 1 枚のフィルムで広い拡散角を得る技術は、反射型液晶ディスプレイの拡散反射光制御において、有用な技術となり得る。

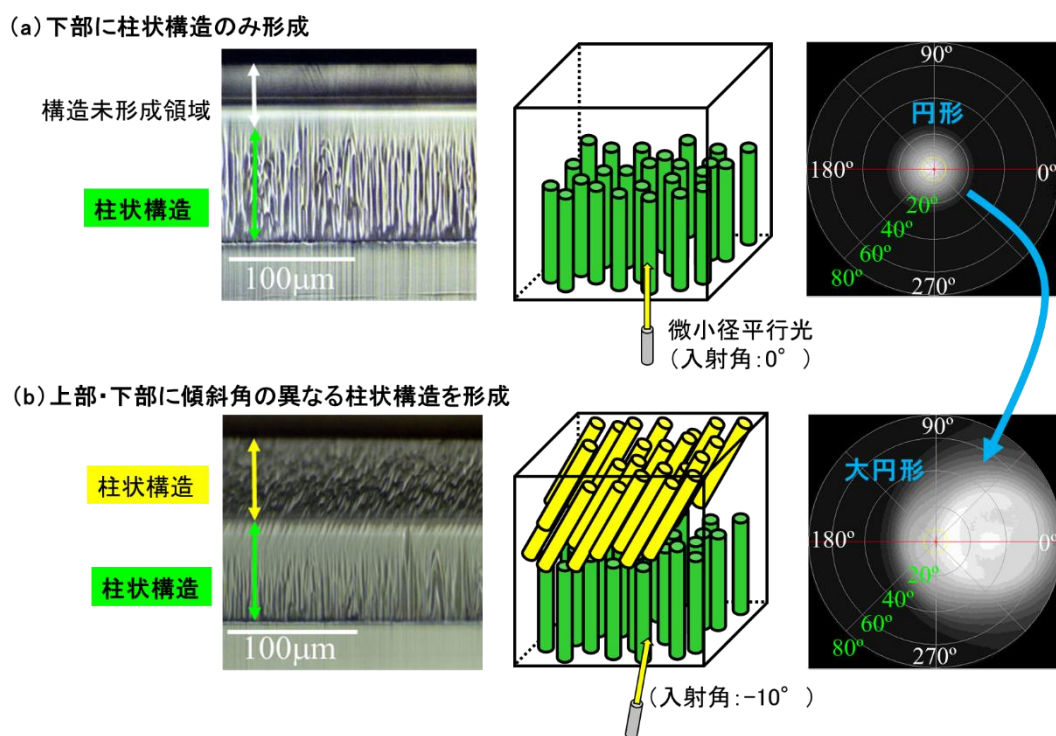


図 3.20 2 段階紫外線露光工程導入による円形拡散の拡大効果

### 3.5 紫外線の内部吸収による高分子構造の屈曲化

#### 3.5.1 干渉フィルターによる波長制御効果の確認

2.5.3 光開始剤の導入において光開始剤種を変化させる検討を行った際、高分子構造の下部傾斜角の変化が大きいものほど、拡散角度域が拡大する現象が見られた。この現象から、1回の紫外線露光で高分子構造の傾斜角に変化を付ける事ができれば、2段階紫外線露光と同様に拡散光分布を広げ、構造未形成領域が不要であるため薄膜化にも期待できる。従って、反射型液晶ディスプレイに求められる薄くて広い拡散特性を確保するのに、有効な技術となり得ると考えた。先行研究では構造が曲がる原理が未解明であるため、高分子構造の曲がりの発生方法を構築すると共に、なぜ曲がり起きるのかについて、検証実験を通して考察した。

本検討に関連した先行研究<sup>[102]</sup>としては主波長である 365nm、及び副波長の 254nm の波長の

光を遮蔽し、副波長 313nm, 及び 303nm の波長の光で露光すると、フィルム内部で高分子構造が湾曲し、広い拡散角度域が得られる事が報告されている。これは高圧水銀ランプの分光制御の観点から、高分子構造の曲がりとの相関を検討したものである。このように、意図した波長の光のみを透過させたり、遮蔽したりする光学素子は干渉フィルターと呼ばれ、製造方法の違いにより金属干渉フィルター、全誘電体膜干渉フィルター、誘電体・金属膜干渉フィルター、プラズマイオンコートバンドパスフィルター等に分類され、これらを 2 種類以上組み合わせ用いられる事もある [103, 104].

本節では、まず初めに干渉フィルターを用いた際の、高分子構造の湾曲への効果を確認する事とした。分光光度計(島津製作所社製, UV-3600)を用い、用意した分光特性が多様な干渉フィルターの分光透過率を測定した結果を図 3.21 に示す。また、高圧水銀ランプの主波長である 365nm, 副波長である 313, 303, 254nm の各波長の透過率を干渉フィルターごとに表 3.1 に数値で示す。干渉フィルター①は 365nm の紫外線をすべて遮蔽し、副波長のみを透過するタイプであり、先行研究で用いられていたものに近い。干渉フィルター②(日本真空光学社製, LWPF365)は①と反対に副波長をすべて遮蔽し、365nm の主波長のみを透過する。干渉フィルター③(Edmund Optics 社製, B-370)は 303, 254nm を概ね遮蔽し、365nm と 313nm を透過する。干渉フィルター④(日本真空光学社製, LWPF313)は 254nm を完全に遮蔽するタイプである。

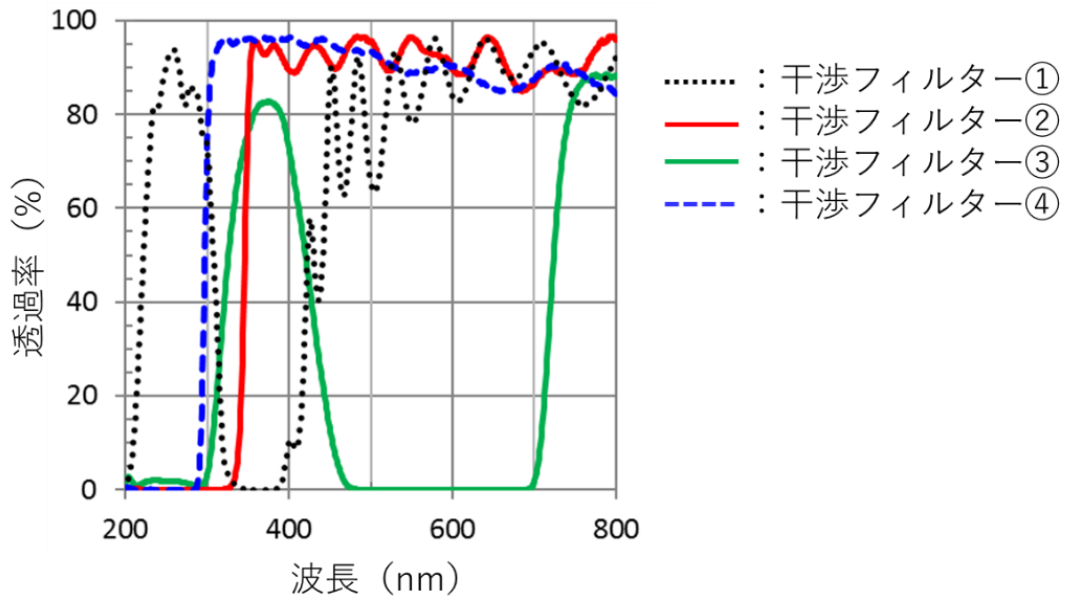


図 3.21 使用した干渉フィルターの分光透過率

表 3.1 使用した干渉フィルターの波長透過率

波長 (nm)	干渉フィルター	干渉フィルター	干渉フィルター	干渉フィルター
	①	②	③	④
透過率 (%)				
365	0.05	<b>94.00</b>	<b>82.15</b>	<b>96.27</b>
313	<b>26.68</b>	0.04	<b>23.96</b>	<b>94.37</b>
303	<b>64.34</b>	0.02	6.48	<b>86.08</b>
254	<b>93.02</b>	0.01	1.84	0.01

次に、図 3.22 に高圧水銀ランプの発光波長と相対的な光強度の関係を示す。主波長である 365nm の強度が最も高く、次いで副波長は 313, 254, 303 の順となっている。このような発光強度の高圧水銀ランプを光源とした平行光露光機の出射口前面に、各干渉フィルターを設置して発光させた際の発光波長強度を計算すると、図 3.23 に示すような強度比となる。

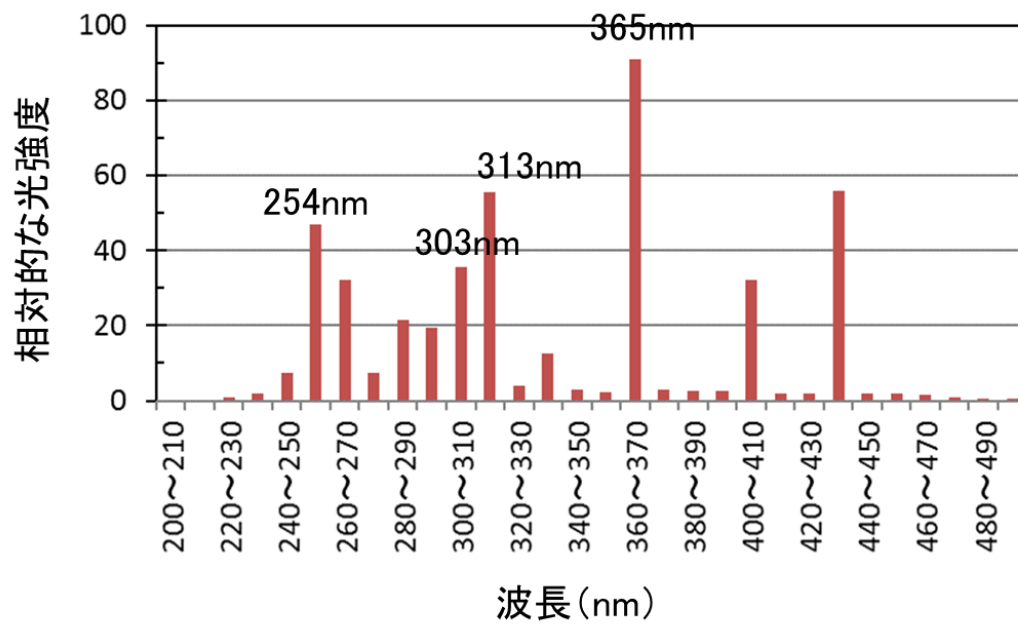
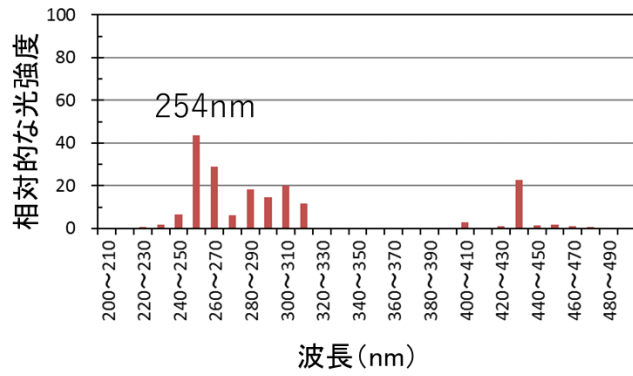
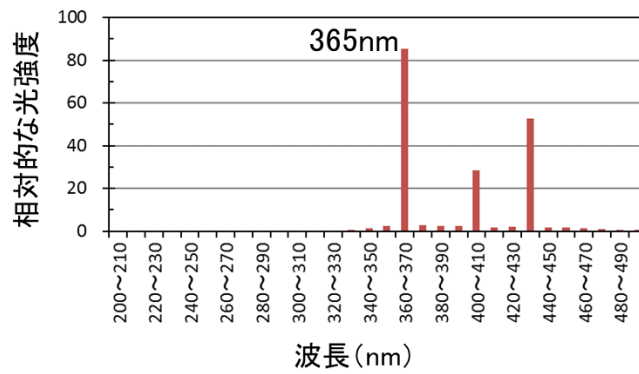


図 3.22 高圧水銀ランプの発光波長と光強度の関係(アイグラフィックス社提供)

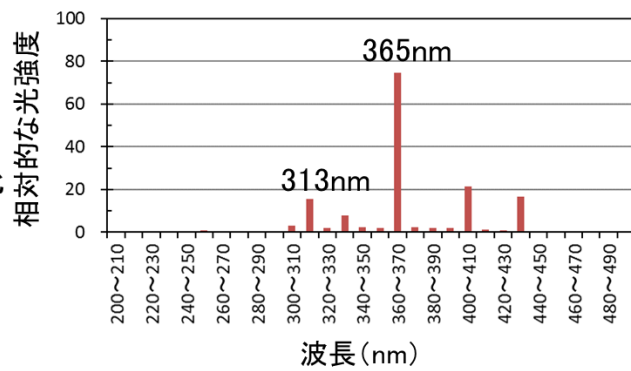
(a) 干渉フィルター①:  
365nmをすべて遮蔽



(b) 干渉フィルター②:  
365nmのみで硬化



(c) 干渉フィルター③:  
365nmとわずかな313nmで硬化



(d) 干渉フィルター④:  
254nmを遮蔽

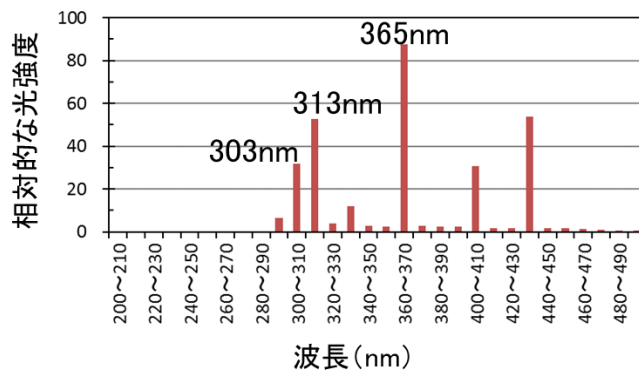


図 3.23 各干渉フィルターを介した場合の高圧水銀ランプの発光波長と光強度



各干渉フィルターを設置した平行光露光機による紫外線露光を行い、搬送方向(X 軸方向)の切断面から高分子柱状構造の湾曲状態を評価した。200 $\mu\text{m}$  厚の混合液 D2 の塗膜を 100 $\mu\text{m}$  の PET フィルム上に形成し、空気曝露下でライン速度は 0.20m/min として、入射角は 20°とした。照度と積算光量は、各干渉フィルターを設置しない状態で 1.0mW/cm<sup>2</sup>, 40mJ/cm<sup>2</sup> となるランプ出力条件に固定し、干渉フィルターを変えながら実験を行った。比較のため、干渉フィルターを設置せず露光した試料も作製した。なお、硬化させた塗膜表面には 38 $\mu\text{m}$  厚の PET フィルムをラミネートし、これまでと同様に散乱光(照度 220mW/cm<sup>2</sup>, 積算光量 212mJ/cm<sup>2</sup>)を照射して最終硬化した。

365nm の波長をすべて遮蔽する干渉フィルター①を設置した系に関しては、ランプ出力によって照度を上げても、ライン速度を下げて積算光量を増加させても硬化しなかった。光開始剤が開裂し、厚み方向全体に渡ってラジカルを発生させるためには 365nm の波長の光が必要であり、短い波長の光では重合反応が全体的に進行しなかったと考える。先行研究で用いられた干渉フィルターに近いものを用いた実験であったが、混合液 D2 では高分子構造の湾曲を再現する事ができなかった。干渉フィルター②～④を設置した系では問題なく重合反応が進み、円形の拡散を発現する光拡散フィルムが得られた。

各試料の X 軸方向の切断面を観察した結果を図 3.24 に示す。なお、干渉フィルター①を介した場合は硬化しなかったため、断面観察を行っていない。干渉フィルターを設置せずに硬化させた試料の切断面(図 3.24(a))と比較すると、干渉フィルターを設置した事によって、構造未形成領域の厚みに変化が生じているのがわかる。干渉フィルター②を介して 365nm 単一波長で硬化させた試料の構造未形成領域が最も厚い。これは照度低下の影響と考える。干渉フィルターを介して作製した試料の切断面はいずれも構造が乱れているように見えるが、湾曲は起きていない。微小径平行光を入射して視野角測定器で拡散透過光分布を確認しても、特に拡散領域の拡大は見られなかった。本結果より、高圧水銀ランプの発光波長の内、特定の光のみを照射したり、強度比を変化させたりする事が、高分子構造の曲がりを引き起こすという因果関係は見いだせなかった。

(a) フィルターなし (b) フィルター② (c) フィルター③ (d) フィルター④

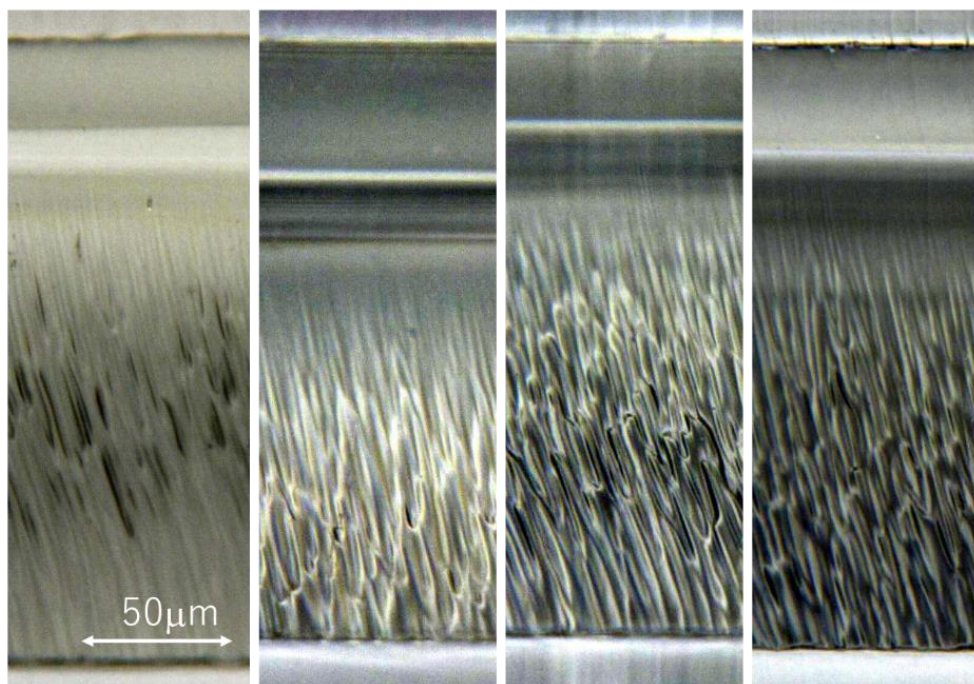


図 3.24 各干渉フィルターを介した作製した試料の X 軸方向切断面

### 3.5.2 紫外線吸収剤の添加による内部吸収増加の検討

干渉フィルター①を介した実験を通し、主波長である 365nm の光は層全体に渡る重合反応に必須である事がわかった。次に、365nm の透過率を段階的に変化させる実験を行いたいと考えたが、このような実験を干渉フィルターを用いて進めるのはコストや開発期間の面から不向きである。そこで、365nm 付近の紫外線を吸収する紫外線吸収剤を塗液に添加し、その添加量によって段階的にフィルム内部で 365nm の透過率を変化させる実験を行う事を考えた。紫外線吸収剤には、最大吸収波長が 345nm であるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (TINUVIN 384-2, C7-C9-アルキル-3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオンエーテル)を用いた。主波長である 365nm ではなく、少し短波長側の 345nm を最大吸収波長とする材料を用いる事で、添加量により 365nm 波長の光強度の調整が容易になると考えた。TINUVIN 384-2 の構造式を図 3.25 に示す。混合液 D2 に添加する形で紫外線吸収剤の添加量を変化させ、

表 3.2 に示す組成で混合液 D27～D32 を調合した。なお、紫外線吸収剤の添加量を非常に少ない領域で変化させているのは、添加量が多いと表層での吸収が強く、硬化しない事が事前にわかったためである。

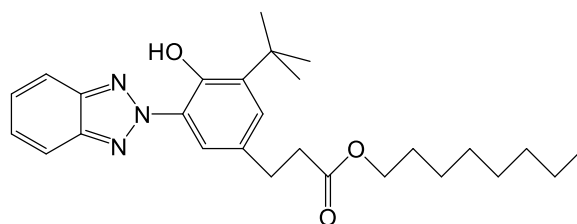


図 3.25 TINUVIN 384-2 の構造式

表 3.2 紫外線吸収剤添加実験用の混合液組成

単位	高屈折率材料	低屈折率材料	光開始剤	紫外線吸収剤
	OPPA	ウレタン化合物 D	Omnirad 1173	TINUVIN 384-2
	wt%	wt%	wt%	wt%
混合液 D27	55.451 (60)	36.969 (40)	7.394	<b>0.185</b>
混合液 D28	55.478 (60)	36.986 (40)	7.397	<b>0.139</b>
混合液 D29	55.494 (60)	36.996 (40)	7.399	<b>0.111</b>
混合液 D30	55.503 (60)	37.003 (40)	7.401	<b>0.093</b>
混合液 D31	55.514 (60)	37.010 (40)	7.402	<b>0.074</b>
混合液 D32	55.525 (60)	37.016 (40)	7.403	<b>0.056</b>

各混合液の 200 $\mu$ m 厚塗膜を 100 $\mu$ m 厚の PET フィルム上に形成し、平行光露光機を用い空気曝露下で、ライン速度 0.20m/min, 入射角 20°, 照度 1.0mW/cm<sup>2</sup>, 積算光量 40mJ/cm<sup>2</sup> の条件で露光した。露光後の試料を確認したところ、混合液 D27 はまったく硬化していなかった。また、混合液 D28 は図 3.26 に示すようなシワが表面に発生した。これは紫外線が内部吸収によって塗膜の内部まで透過せず、表層のみで重合反応が進行し、収集したため生じたと考える。

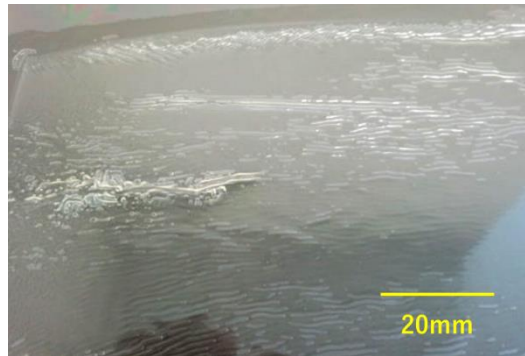


図 3.26 フィルム表面での紫外線吸収により起きるシワ

0.111wt%以下の紫外線吸収剤含有量であれば、塗膜表面でのシワ発生は大きく低下し、円形拡散を発現する光拡散フィルムが得られた。各試料の高分子柱状構造の傾斜角度変化を確認するために、X 軸方向の切断面を観察した結果を図 3.27 に示す。同図には、紫外線吸収剤未添加、0.056wt%、0.093wt%含有させて作製した試料(混合液 D32, D30)を観察した結果のみを示す。含有量の増加に伴い、構造下部の傾斜角の傾きが大きくなった。図 3.27 (b), (c)に見られる構造傾斜角の変化は、湾曲と言うよりもむしろ屈曲である。従って、本論文ではこれ以降、紫外線吸収剤の添加によって高分子構造の傾斜角がフィルム内部で曲がった構造を屈曲構造と呼ぶ事とした。

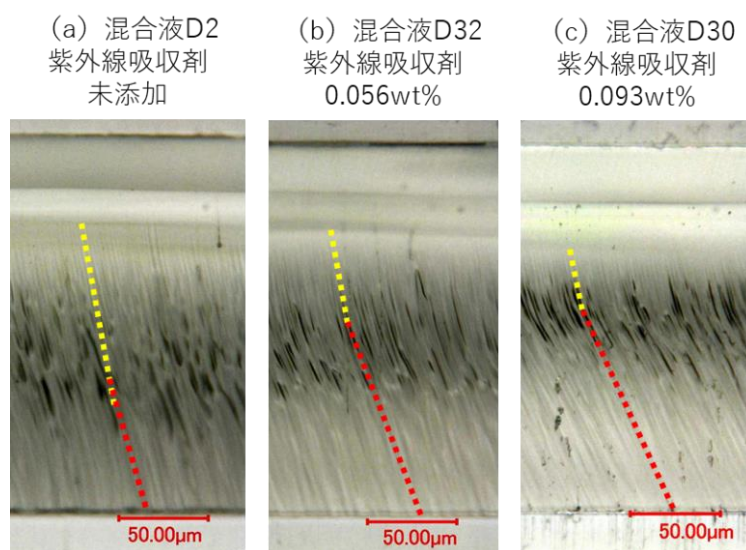


図 3.27 紫外線吸収剤含有量の増加に伴う柱状構造の傾斜角変化

屈曲構造が形成された事による、拡散特性への影響を確認するために、非紫外線照射側から微小径平行光の入射角を変化させ、視野角測定器で拡散透過光の分布を測定した。紫外線吸収剤未添加、及び混合液 D30 で作製した試料について、入射角ごとに拡散分布画像を並べて比較した(図 3.28)。同図より、混合液 D30 で作製した試料は 0°入射の場合、入射光が拡散角度領域から外れており、リング状の拡散となっているが、-50°入射でもリング状や三日月状の拡散光形状とならず円形拡散を保っている。紫外線吸収剤添加による拡散特性の拡大効果が得られたと言える。なお、リング状及び三日月状の拡散は、柱状構造が円柱状であり、円弧面に光が入射すると弧を描いた拡散透過光になるために生じると考えられる。

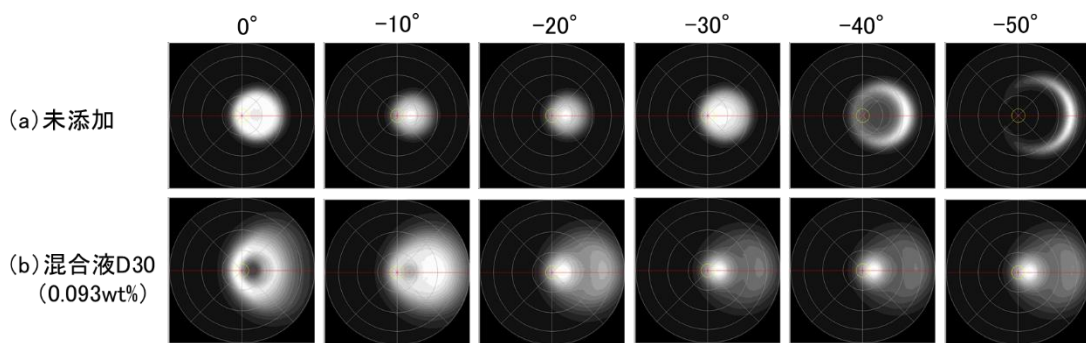


図 3.28 屈曲柱状構造による拡散特性の変化

次に、作製した各試料の搬送方向切断面から得られる情報を整理するために、図 3.29 に示すような判定方法を定義して読み取り、表 3.3 にまとめた。比較として紫外線吸収剤未添加で作製した試料についても判定を行ったが、構造の上下でわずかに傾斜角の変化は見られるものの、屈曲上下の膜厚は明確に判別する事はできないため記載していない。

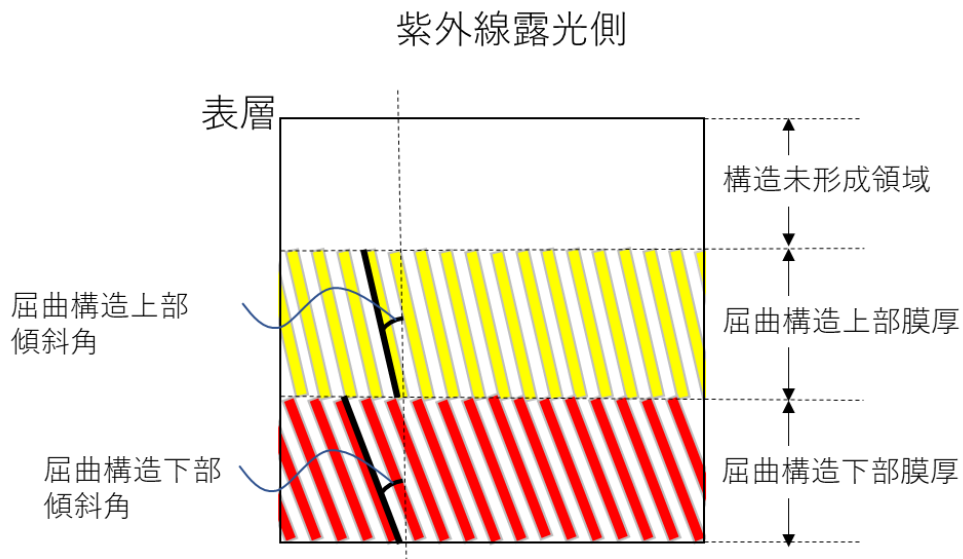


図 3.29 各部の傾斜角と膜厚判定方法

表 3.3 より、紫外線吸収剤の含有量に変化しても、構造未形成領域の膜厚は約  $60\mu\text{m}$  のままでありほとんど変化していない。非常に少ない領域での添加量変化であったため、照度の変化が小さく、構造未形成領域の厚み変化には至らなかったと考える。また、紫外線吸収剤の含有量が多いほど、構造の屈曲は表層に近い位置で起きており、その屈曲の程度が大きくなる。光拡散フィルムを形成可能な最大含有量である混合液 D29 では、 $15^\circ$ の傾斜角度変化が起きた。

紫外線吸収剤の含有量が多いほど、拡散特性を高める効果が高いが、フィルム表層でのシワ発生や、シワの発生には至らずとも塗膜表面の平滑性が損なわれる懸念がある。これら製造上の安定性を考慮して、これ以降の検討では紫外線吸収剤の含有量が  $0.074\text{wt}\%$ である混合液 D31 を用いる事とした。

表 3.3 紫外線吸収剤含有量と屈曲柱状構造の関係

	紫外線吸収剤 添加量	構造未形成	屈曲構造		屈曲構造	
		領域	上部		下部	
		膜厚	傾斜角	膜厚	傾斜角	膜厚
	wt%	μm	deg.	μm	deg.	μm
混合液 D27	0.185	硬化しない				
混合液 D28	0.139	表面にシワが発生				
混合液 D29	0.111	60	12	45	27	95
混合液 D30	0.093	60	13	50	24	90
混合液 D31	0.074	61	13	58	22	81
混合液 D32	0.056	61	11	59	17	80
混合液 D2 (参照)	—	61	11	—	13	—

最後に、紫外線吸収剤を添加した塗液を用いた際の、紫外線照度と構造未形成領域厚みの関係を調べるために、混合液 D31 を用いて検証を行った。混合液 D31 の 200μm 厚塗膜を 100μm 厚の PET フィルム上に形成し、平行光露光機を用い、空気曝露下でライン速度 0.20m/min、入射角は 20°とし、出力によって照度を変化させた試料を作製した。その際、照射距離(照射時間)を調整する事により、光量は約 40mJ/cm<sup>2</sup>に揃えた。表 3.4 より、紫外線照度が高くなるに従い、構造未形成領域の厚みが前節と同様に減少した。紫外線吸収剤微量添加の系においても、照度は構造未形成領域の厚みへの影響が大きい事を認識した。屈曲構造の上下傾斜角は、屈曲前後の角度変化はいずれも 8°、あるいは 9°である。従って、紫外線照度は屈曲の程度にはほとんど影響しないと云える。

表 3.4 紫外線露光照度の屈曲柱状構造形成への影響

紫外線照度	構造未形成領域		屈曲構造上部		屈曲構造下部	
	膜厚	傾斜角	膜厚	傾斜角	膜厚	
mW/cm <sup>2</sup>	μm	deg.	μm	deg.	μm	
0.96	61	13	58	22	80	
1.62	40	12	74	21	86	
2.10	32	10	68	19	100	
2.86	26	9	71	17	103	

### 3.5.3 極低照度な紫外線露光の検討

これまでの実験結果から、干渉フィルターを用いずとも、紫外線吸収剤添加による内部吸収によっても構造の屈曲を引き起こし、拡散領域の拡大が可能である事がわかった。次に、紫外線吸収剤未添加の混合液 D2 と、0.074wt%含有する D31 を用い、塗膜の深さ方向で高圧水銀ランプから発せられる各波長の紫外線が、どの程度の透過率になるのかを検証した。本検証により、構造の屈曲が起きる付近の深さにおいて、どの波長の紫外光が影響するのかを知る事ができると考えた。

100μm 厚の PET フィルム上に種々の膜厚で塗膜を形成し、これまで最終硬化用に使用してきた散乱した紫外光を空気曝露下で露光する事で、高屈折率材料と低屈折率材料が相溶した状態で硬化させて 拡散を発現しない透明なフィルムを作製した。分光光度計を用いて分光透過率を測定し、高圧水銀ランプの発光主波長である 365nm, 副波長である 313, 303, 254nm について、膜厚と透過率の関係をプロットした(図 3.30)。

同図より、波長 254, 303nm においては、紫外線吸収剤未添加である混合液 D2 であっても、膜厚 20μm で透過率が 1.0%以下であり、紫外線吸収剤有無による透過率の変化挙動に大きな差もない。光開始剤 Omnirad 1173 の吸収波長ピークは 244, 330nm だが、透過率の数値から重合反応自体にほとんど寄与していない可能性がある。波長 313nm については、塗膜厚の増加と共に急激に透過率が低下する挙動を示しており、混合液 D2 に用いた樹脂による吸収が大きい事がわかる。しかし、こちらも紫外線吸収剤の有無による透過率の変化挙動に差がないため、構造屈曲に



は寄与していないと考える。

一方、波長 365nm については、膜厚 20 $\mu\text{m}$  でどちらも透過率は 80%前後と高く、厚み方向全体に重合反応が届くと思われる。そして、紫外線吸収剤添加有無の違いが、最も透過率低下の差異に現れている。0.074wt%の紫外線吸収剤を含む混合液 D31 を用いた方が、膜厚増加に伴う透過率低下が大きい。紫外線吸収剤有無の違いによる差異は、波長 365nm にしか現れていないため、構造屈曲には本波長の紫外光が支配的であると考えられる。

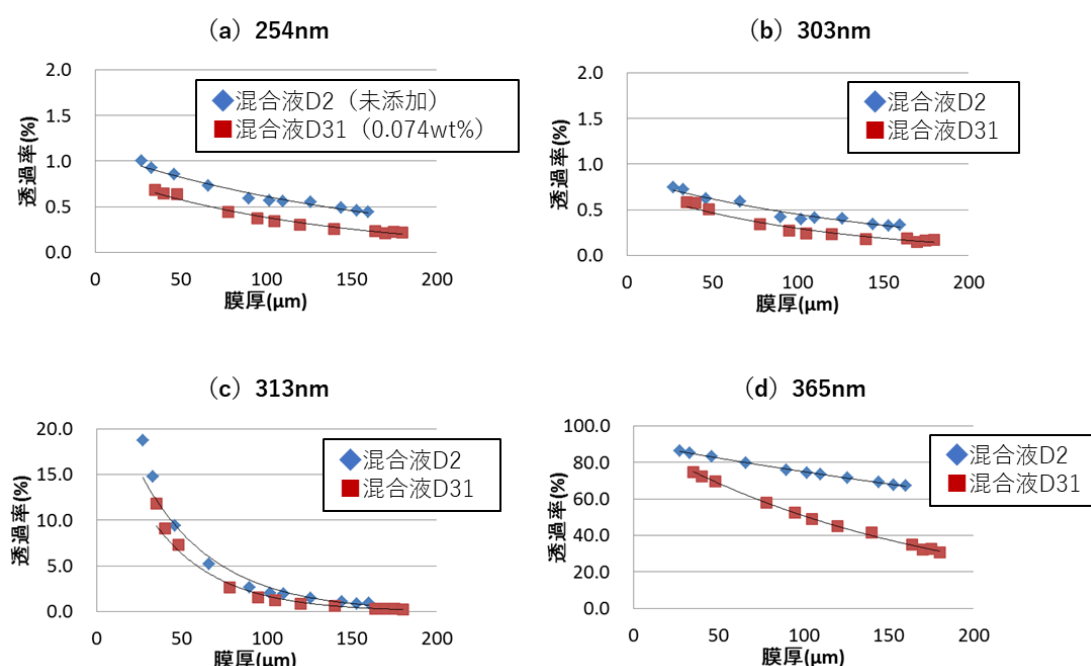


図 3.30 塗膜深さ方向における各紫外波長の光透過率

波長 365nm の紫外線透過率(強度)の低下が構造屈曲に影響する事は確認する事ができた。また、波長 254, 303, 313nm の紫外線透過率は空気中や塗膜表面での低下が大きく、重合反応自体への影響が低い事が伺われた。そこで、これまで検討してこなかった領域まで紫外線照度を低下させて露光すれば、構造屈曲への影響が大きい波長 365nm の紫外光の強度を段階的に下げる事になり、紫外線吸収剤を添加せずとも屈曲が起きるのかを検証した。しかし、空気曝露下で低

照度な紫外線露光を行うと、酸素阻害の影響で構造未形成領域ばかりが増加してしまう。従って、 $38\mu\text{m}$  の PET フィルムを露光前の塗膜表面に被覆し、酸素阻害の影響を取り除けるという 3.3 節で得た結果を応用して実験を進めた。

紫外線吸収剤未添加の混合液 D2 を約  $150\mu\text{m}$  厚で  $100\mu\text{m}$  の PET フィルム上に塗布し、未硬化状態の塗膜表面に  $38\mu\text{m}$  の PET フィルムをラミネートした。そして、平行光露光機を用い、入射角  $20^\circ$  の静止照射とし、光源出力によって照度を変化させて試料を作製した。積算光量は約  $30\text{mJ}/\text{cm}^2$  となるように露光時間で調整した。本実験は非常に低照度な実験系であり、塗膜を搬送しては十分な積算光量を得る事ができないため、静止照射で実験を行った。

作製した各試料について、搬送方向の切断面を観察した結果を図 3.31 に示す。段階的に照度を低下させた際、 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$  で高分子構造の上下で傾斜角の差異が見られるようになった。 $0.3\text{mW}/\text{cm}^2$  では、その差は  $7^\circ$  となり、紫外線吸収剤を  $0.074\text{wt}\%$  含有した混合液 D31 を用い、空気曝露下で柱状構造を形成した際の  $9^\circ$  に近い傾斜角変化となった。

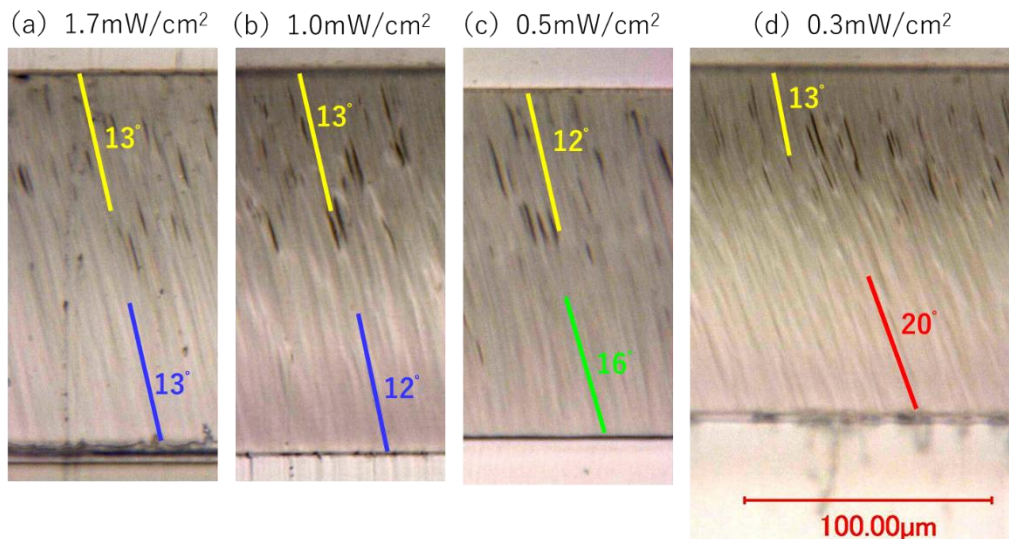


図 3.31 低照度化と構造屈曲の関係

次に、極低照度な範囲内で紫外線の照度を徐々に低下させ、少しずつ大きくなる柱状構造の上下傾斜角の差が拡散特性に与える影響を、角度可変のヘイズメーターを用いてヘイズ値で評価した。拡散特性を精密に評価するために、光の入射角を少しずつ変化させる本測定方法を用いた。

測定結果を図 3.32 に示す。図 3.31 で上下の傾斜角に差異が現れた  $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$  から拡散角度域が拡大している様子を読み取る事ができる。紫外線吸収剤を  $0.074\text{wt}\%$  添加した混合液 D31 を用い、照度  $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$  の静止照射と同様に作製した試料の測定結果も図中に示した。紫外線吸収剤を添加せず低照度で屈曲させるよりも、添加した方が構造の屈曲による拡散領域の拡大効果が高い事がわかる。初めから低照度な紫外線を照射するか、厚み方向で徐々に紫外線照度が低下するかの違いがあり、後者の方が高分子構造の屈曲に有効である事が考えられる。また、照度が低いと必要な積算光量を得るまでに時間を要するため、工業的にも紫外線吸収剤を添加する方法の方が好ましい。

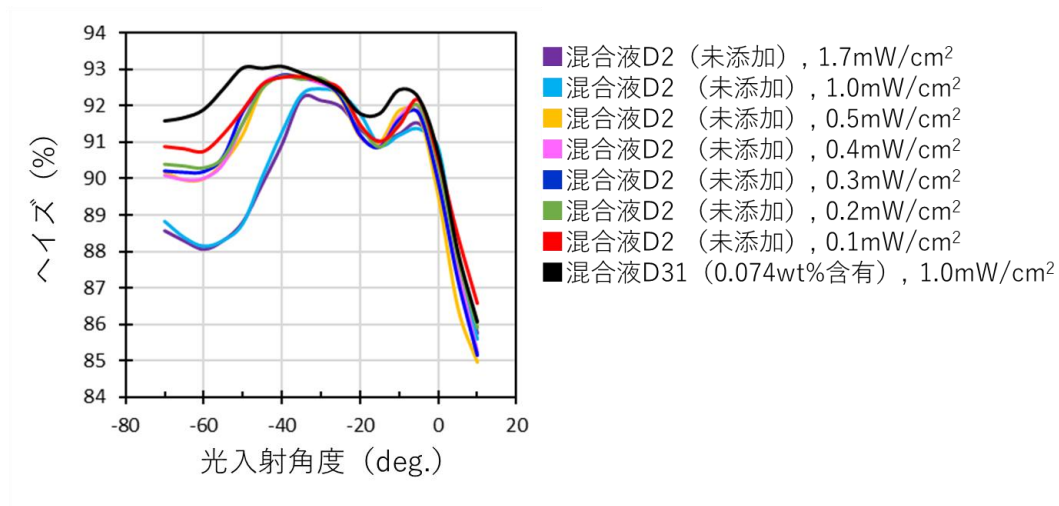


図 3.32 低照度露光とヘイズ特性の関係

### 3.5.4 屈曲構造形成機構の考察

微量の紫外線吸収剤を添加する事により、露光時に高分子構造が塗膜内部で屈曲する理由を

考察した。この現象に最も影響するのは、波長 365nm の紫外線強度の低下である事をこれまでの実験から確認している。そこで次のようなモデルを初めに立てた。紫外線吸収剤を含む塗膜に広がり少ない平行光を照射すると、上部から柱状構造が形成されていく。柱状構造は理想的には屈折率の高い OPPA の重合硬化物である。一方、紫外線吸収剤による内部吸収によって波長 365nm の光の強度は徐々に低下する。重合反応の最前部において、柱状構造の形成により、硬化した柱状構造を通り紫外線が供給される。その際、硬化した屈折率の高い高分子構造と、未硬化の混合液との間に界面が生じ、屈折するのではないかと考えた。屈折現象のイメージを図 3.33 に示す。

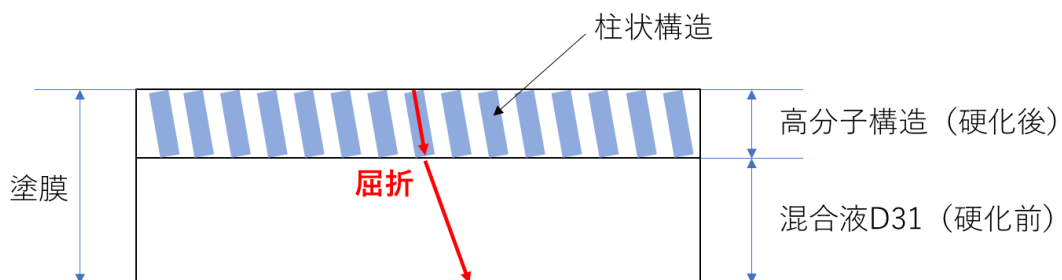


図 3.33 硬化層と未硬化層との界面での屈折イメージ

上記のモデルを検証するために、OPPA、混合液 D31、ウレタン化合物 D 個々の硬化前後の屈折率を、アッペ屈折計を用いて測定した。測定波長と屈折率との関係を図 3.34 に示す。紫外光である波長 365nm を光源として屈折率を測定することはできないが、OPPA (硬化後) と混合液 D31 (硬化前) の屈折率比は各測定波長を通し、あまり変化していない。従って、365nm に最も近い 450nm に対する OPPA (硬化後) の屈折率 1.6288、及び混合液 D31 (硬化前) 1.5541 を用い、OPPA (硬化後) の層から混合液 D31 (硬化前) の層へ  $10^\circ$  で入射した際に起きる屈折角度を、スネル則を用いて計算したところ、約  $0.5^\circ$  となった。切断面の観察結果に見られた構造の屈曲角度の中には、 $10^\circ$  以上のものも存在するため、上記の形成モデルで説明するのは困難である。また、紫外線吸収剤

の添加量によって屈曲する角度が異なる事を説明する事ができない。

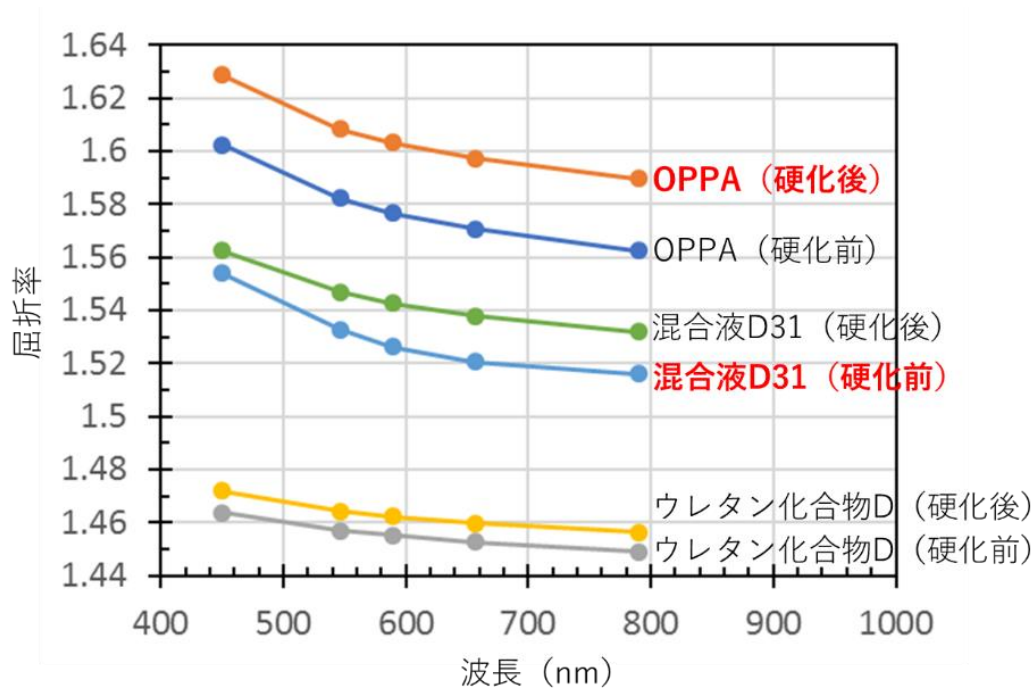


図 3.34 硬化前後の屈折率測定結果

このように本検討で用いた各材料の硬化前後の屈折率測定からは、1回の屈折では計算上、約10°の屈折は起きない。実験的に検証可能である第1のモデルには限界があるため、これを土台とし、拡張して考察を進めた。具体的には、紫外線照度が低下した際に起きる構造の屈曲現象をより微視的に捉え、紫外光による高分子構造の形成(硬化)が徐々に下方に進む場合、界面が何度も形成されて連続的に屈折が起き、構造が徐々に曲がるとする第2の形成モデルを考えた。OPPA(硬化後)と混合液D31(硬化前)の界面が何度も形成され、多段階で屈折が起きるとして計算すると、図3.35のように屈曲回数によって最終的な構造下部の傾斜角度は大きく変化する事が可能である。また、紫外線吸収剤の添加量によって屈曲する角度が変化する事は、紫外線強度の低下具合によって終息する条件が変化すると思えば推測がつくようになる。

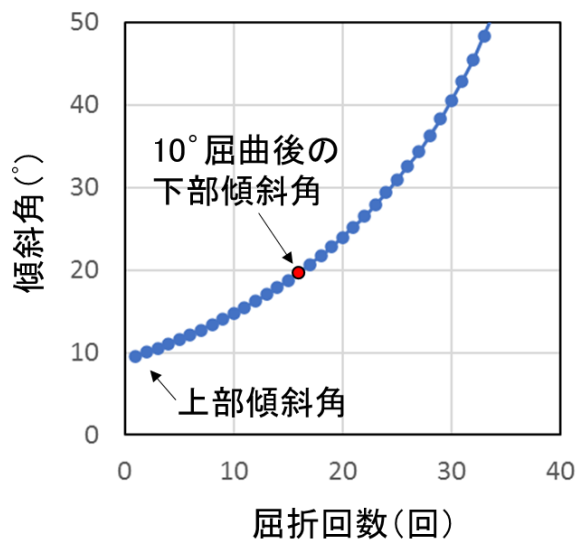


図 3.35 屈折回数と傾斜角の関係

連続的な屈折が起きる界面について、前述では OPPA (硬化後) と混合液 D31 (硬化前) の界面を想定した。しかし、より微小な領域で柱状構造が形成されていく重合反応の最前部を考えた場合、図 3.36 にイメージ図を示すように、高分子構造形成に OPPA が消費された周囲には未硬化のウレタン化合物 D の濃度が高くなる。高分子構造の下には反応性の高い OPPA が移動して選択的に反応すると思われるが、ごく微小な領域では瞬間的にウレタン化合物 D との界面が形成される事によって、連続的な屈折が生じ、屈折回数に従って屈折角が大きくなる可能性がある。

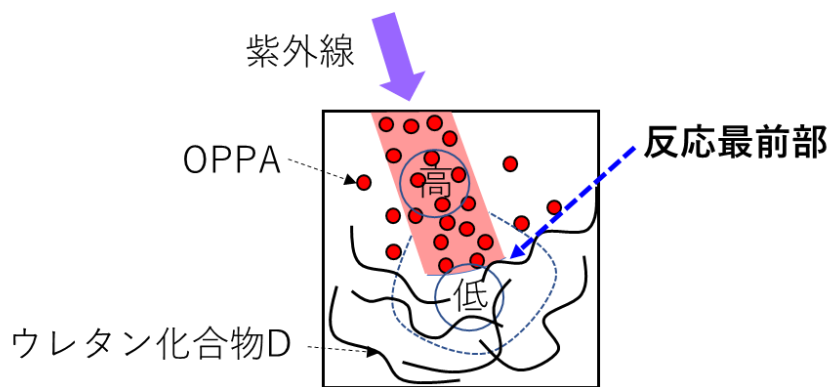


図 3.36 構造形成最前部の材料分布イメージ

図 3.36 のような微小領域が、塗膜の深さ方向において何度も形成されるならば、図 3.37 に示すように 1°に満たない屈折が連続的に起き、最終的に屈曲構造に成長し得る。連続的な屈折の終息条件については、①フィルム下部へ進むほど、紫外線の強度が低下するため、屈曲が起きるための界面形成が進まなくなる、②構造内部を通り供給される紫外線が拡散する、③ある程度の長さまで高分子構造が成長すると、途切れたり接合したりする事で構造が乱れる等が、要因となるのではないかと考える。連続的に屈折が起きるモデル②の考察は、現時点ではこれ以上検証する事が困難であるが、これまでの検証実験を通して得られた結果から考えられる、最も近い屈曲構造形成機構のモデルであると考ええる。

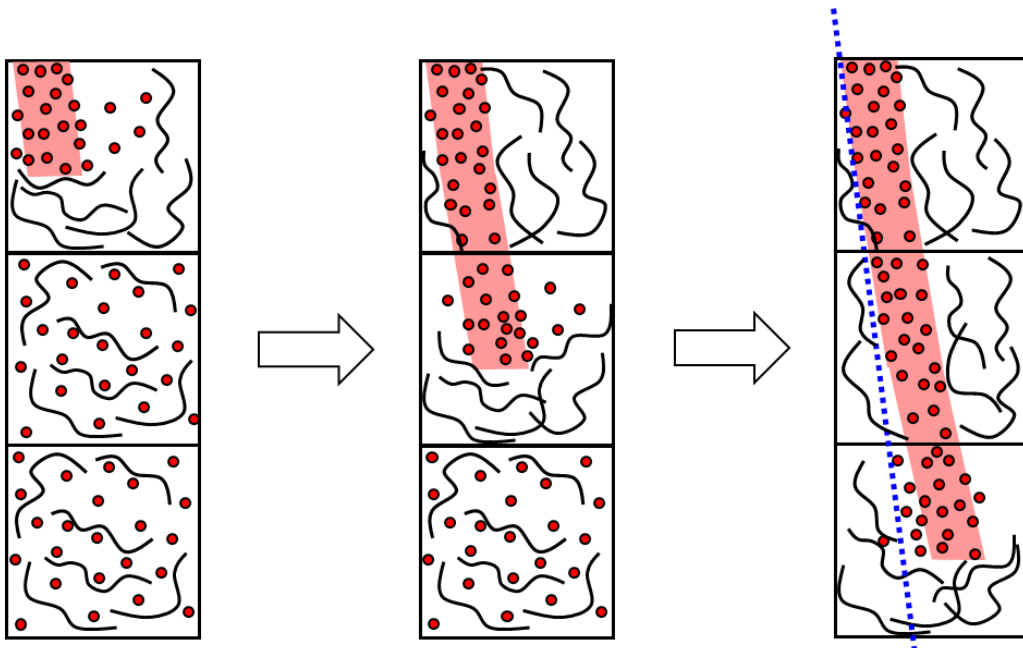


図 3.37 連続的な屈折による構造屈曲のイメージ

### 3.6 結言

本章では、高分子構造を有する光拡散フィルムを反射型液晶ディスプレイに応用する際、直線状拡散分布では一軸方向の拡散しか得られず、複数枚積層する必要があるとの課題を克服する

ために、高分子構造を制御する4つの技術検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) 棒状光源下にハの字スリットを取り付ける事で光拡散フィルムは層状構造を形成して直線状拡散を発現し、その下に設置する遮光スリットの間隔を狭くして行くと、層状の高分子構造は板状、柱状へと変化し、拡散光の形状は楕円形、円形へと制御可能である事を見出した。また、平行光露光機を用いる事で、楕円率 1.00 の円形拡散を発現可能である事を見出した。
- (2) フィルム上部に形成される構造未形成領域は、空気曝露下で紫外線露光するため酸素阻害の影響を受け発現する。これを排除するには表面を PET フィルム等で被覆した後、紫外線を照射する事が最も有効である。構造未形成領域は光拡散特性の発現に対し機能しないため、PET フィルムで被覆して露光する場合、その厚み分の薄膜化が可能である。
- (3) 空気曝露下で露光する紫外線照度を低下させて行くと、フィルム上部の構造未形成領域の厚みが徐々に厚くなる事を見出した。積算光量を低く保ち、PET フィルムで表面を被覆し、2 回目の紫外線を照射すると、高分子構造を追加形成する事ができる事から、2 段階紫外線露光工程を考案した。1 回目、2 回目の紫外線露光で形成する高分子構造の種類や傾斜角を独立して制御する事ができるため、その組み合わせ次第で拡散透過光分布を拡大する事や、特殊な拡散光形状を作り出す事が可能である。
- (4) 高分子構造形成のために最適化した混合液 D2 に、微量の紫外線吸収剤を添加すると、波長 365nm の紫外光強度が内部吸収によって低下し、高分子構造が屈曲する事を見出した。構造が屈曲すると拡散分布は拡大する。また、屈曲構造形成機構に関しては、微小領域内で硬化した OPPA と、未硬化のウレタンポリマーとの屈折界面が何度も形成され、屈折が連続的に起き、終息するとの形成モデルを考察した。

以上の結論から、本章で確立した平行光露光による円形拡散発現、PET 被覆による薄膜化、低照度露光を利用した2段階紫外線露光、内部吸収による屈曲構造という4つの技術は、いずれも反射型液晶ディスプレイをはじめとする光学素子への応用が期待できる事を示した。



## 4. 反射型液晶ディスプレイへの応用

### 4.1 緒言

本章では、第3章で確立した①柱状構造形成による円形拡散発現、②PET被覆による薄膜化、③2段階紫外線露光工程の導入による拡散光分布の拡大、④内部吸収を利用した屈曲構造形成による拡散光分布の拡大という4つの技術を組み合わせて活用し、反射型液晶ディスプレイに適した拡散反射光の制御を試みた結果について述べる。

第1章でも述べたように、現在においては高輝度・高精細・広視野角な透過型液晶ディスプレイや有機ELディスプレイが様々な用途で普及している。このため、反射型液晶ディスプレイの適用は、環境光を光源として利用する事による、屋外視認性の高さと低消費電力が好まれる用途に定める必要がある。そして、適用用途によって異なる拡散反射特性への要求を満たす設計を、光拡散フィルム内部に形成する高分子構造の最適化によって行わなければならない。そこで、本論文では反射型液晶ディスプレイの用途を屋外サイネージ、スマートウォッチ、タブレット端末の3つに定めた。各用途の要求性能の違いを表4.1に示す。

表 4.1 反射型液晶ディスプレイの用途による要求性能の違い

用途	屋外サイネージ	スマートウォッチ	タブレット端末
サイズ	30~80 インチ	<2 インチ	7~12 インチ
要求	薄膜化	中	高
	広視野角	高	中
	広い外光 入射角度範囲	高	中
	備考	拡散の広さ優先	明るさ最優先

屋外サイネージとは、バス停や店舗の案内表示など屋外で使用する、あるいは屋外に向けて設置する固定式の電子ディスプレイを指す。そのサイズとしては 30～80 インチを想定する。透過型液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイ方式の一般的なディスプレイを屋外サイネージに用いた場合、晴れた日などはディスプレイ表面で反射した屋外環境光の明るさがディスプレイの発光輝度よりも高くなり、視認が困難になる。これとは反対に、反射型液晶ディスプレイは環境光を光源として用いるため、設置環境が明るければ明るいほど、ディスプレイの輝度が高くなり視認性が向上する。屋外サイネージ用途には高輝度な LED ディスプレイが用いられる事が多いが、製造コストや消費電力の点では反射型液晶ディスプレイを適用した方が有利である。その際、環境光を担う太陽光の入射角度変化が大きく、様々な方向から視認する事が想定されるため、広い拡散反射特性の実現が優先される。

スマートウォッチでは 2 インチ以下のディスプレイを搭載したウェアラブル端末を想定する。市場では有機 EL ディスプレイを搭載した製品が主流となっているが、明るい環境下での屋外視認性の低さを補うために高輝度とする必要があり、消費電力が大きい。このため時計であるにもかかわらず頻繁に充電を行わなければならない点が課題である。これを反射型液晶ディスプレイ方式にすると充電頻度が減り、屋外での視認性を向上する事ができるため、課題の解決が可能となる。スマートウォッチの視認者は装着者本人であり、自分で腕や体を移動させ環境光の入射角度をある程度調整が可能である。また、ディスプレイ正面からやや下方までの狭い範囲から視認できれば良い。従って、特定の方向への狭い拡散分布とする、明るさ優先の設計が必要となる。

タブレット端末は 7～12 インチを想定する。例えば文教用途は透過型液晶ディスプレイを搭載したものが主流だが、教室の窓側や屋外での授業の際、太陽光の影響を受けて見辛くなる事や、充電頻度が多い事は課題となると考えられる。これを反射型液晶ディスプレイにする事で、やはり屋外での視認性が向上し、充電頻度が減少する。また、屋外サイネージやスマートウォッチと異なり、タブレット端末はディスプレイを回転させ、縦型・横型表示の両方で視認できる必要がある。このため、環境光が入射する方位角の変化に対し依存性がない、つまり光入射(出射)において等方的

な拡散反射特性が必要となる。

そこで本章では、これら 3 つの異なる用途に要求される拡散反射特性の最適化に向け、積層枚数削減の観点から柱状の高分子構造を有する光拡散フィルムを基本に実験を進める事とした。また工業化の生産性の観点から、搬送速度が速く露光時間が短くても十分な積算光量が得られるよう、より大型の平行紫外光露光装置(アイグラフィックス社製)を導入し実験を進めた。

## 4.2 屋外サイネージ用途への適用

### 4.2.1 設計方針

屋外サイネージ用途では環境光の入射角度変化が大きく、多くの人が様々な方向から映像を視認する事が想定される。本節では、屋外サイネージに適した広い拡散反射特性を、光拡散フィルム 1 枚で実現する事を目指した。最大限に広い拡散反射光分布を得るためには、第 3 章で確立した 2 段階紫外線露光工程と構造屈曲の 2 つの技術を併用する事が有効であると考えた。共に拡散光分布の拡大効果が得られる技術である。作製方法は図 4.1 に示すように、0.074wt%の紫外線吸収剤を添加して屈曲構造が形成される混合液 D31 を用いて塗膜を形成し、2 段階紫外線露光により傾斜角の異なる柱状構造を形成する。1 回目の露光は空気曝露下で低照度な平行紫外光を照射し、下部に屈曲した傾斜柱状構造を形成する。フィルム上部には厚い構造未形成領域が形成されているため、表面を PET で被覆した後、2 回目の平行紫外光を照射する事より、この構造未形成領域に垂直な柱状構造を追加形成する。これにより、傾斜の 3 段構造にして、それぞれで散乱効果を起こして拡散領域を繋ぐ事を意図する。

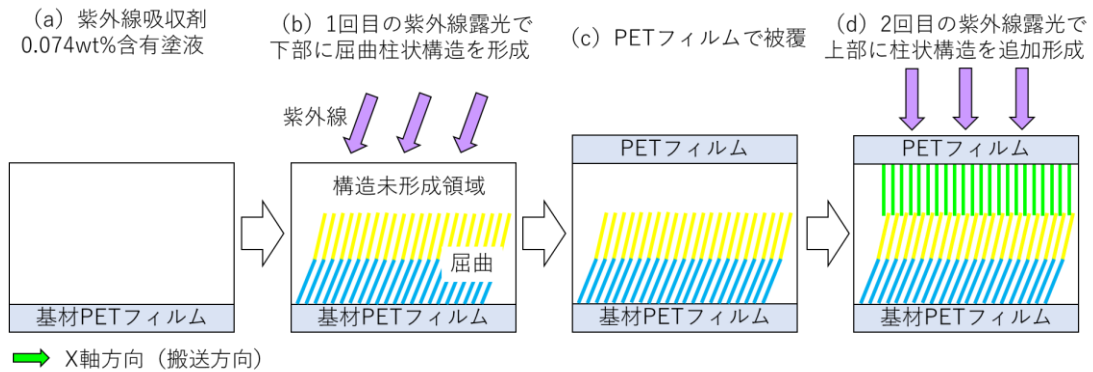


図 4.1 3 段傾斜の柱状構造を有する光拡散フィルムの作製方法

図 4.1 のような工程を経ると、1 層の中に 3 段階で傾斜角が変化した高分子構造を有する光拡散フィルムを得る事ができる。次に、1 回目の紫外線露光でフィルム下部に屈曲した傾斜柱状構造を形成し、2 回目の露光で上部に垂直な柱状構造を形成した理由を、図 4.2 を用いて説明する。反射型ディスプレイにおいて拡散反射制御を担うのは光拡散フィルムと鏡面ミラー電極であるため、これらの部材を抽出した構成で考える。大きな角度から入射した環境光がミラーで反射した後、下段の最も傾斜角が大きい柱状構造で拡散する。この拡散光のうち、中段の傾斜柱状構造の拡散領域に入射した光が更に拡散される。そこで拡散した光のうち、上段の垂直な柱状構造の拡散領域に入射した光が更に拡散される。このように、大きな角度から入射した光であってもディスプレイ正面方向まで拡散し、正面方向への明るい表示が可能になると考えた。

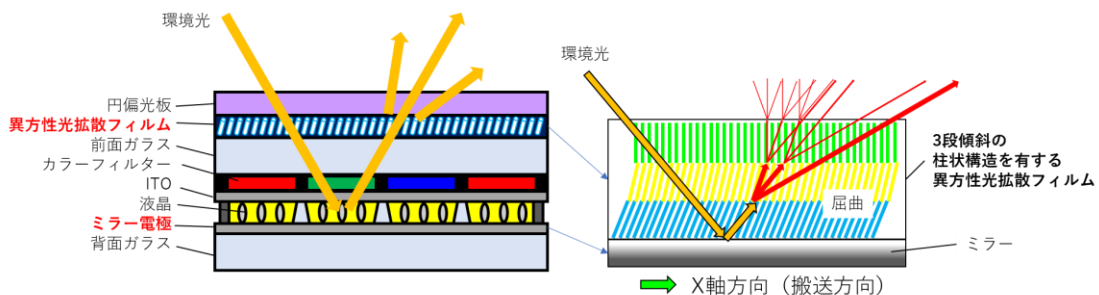


図 4.2 3 段傾斜の柱状構造を有する異方性拡散フィルムで起きる拡散反射イメージ

上記のように、大きな角度から入射した光を正面まで拡散させるには、上段の垂直な柱状構造と、中段の傾斜柱状構造の組み合わせを最適化する必要がある。中段構造の傾斜角が小さすぎる場合、上段構造と中段構造との拡散角度領域の重なりが大きくなる事は良いが、下段構造の傾斜角が小さくなるため光が大きな角度から入射した際の拡散が起き難い。一方、中段構造の傾斜角が大きすぎる場合、下段構造の傾斜角も大きくなるため光の大角度入射に対しては有利だが、中段構造と上段構造の拡散角度領域の重なりが小さくなり、上手く正面まで拡散し難くなる。そこで、1回目の紫外線露光の入射角度を 10, 20, 30°と変化させ、柱状構造傾斜角の組み合わせと拡散反射光分布の関係について評価した。

#### 4.2.2 柱状構造傾斜角の組み合わせの最適化

以下に各試料の作製方法を示す。シリコン系離型剤により離形処理を施した 100 $\mu\text{m}$  厚の PET フィルム上に 200 $\mu\text{m}$  の混合液 D31 を塗布し、空気曝露下で平行光露光機を使用し、搬送のライン速度 1.0m/min, 入射角 10°, 照度 1.1mW/cm<sup>2</sup>, 積算光量 30mJ/cm<sup>2</sup> の条件で 1 回目の露光を行い、フィルム下部に屈曲した傾斜柱状構造を形成した。次に、離形処理を施した 38 $\mu\text{m}$  厚の PET フィルムを塗膜表面にラミネートして、酸素阻害の影響がない状態で、再び平行光露光機を使用し、ライン速度 1.0m/min, 入射角 0°, 照度 2.3mW/cm<sup>2</sup>, 積算光量 65mJ/cm<sup>2</sup> の条件で 2 回目の露光を行い、垂直な柱状構造を追加形成した。1 回目の紫外線入射角を 20, 30°とした試料も同様の方法で作製した。このとき、20°入射露光の際の照度は 1.0mW/cm<sup>2</sup>, 積算光量は 28mJ/cm<sup>2</sup>, 30°入射露光の際の照度は 1.0mW/cm<sup>2</sup>, 積算光量は 27mJ/cm<sup>2</sup>であった。

1 回目入射角 20°, 2 回目入射角 0°の 2 段階紫外光露光で作製した試料の切断面を光学顕微鏡の反射モードで観察した結果を図 4.3 に示す。同図より、1 回目 20°入射の露光で 13°傾斜の柱状構造が形成され、これが 21°まで屈曲している事、及び 2 回目の 0°入射の露光で垂直な柱状構造が期待通り追加形成されている事がわかる。

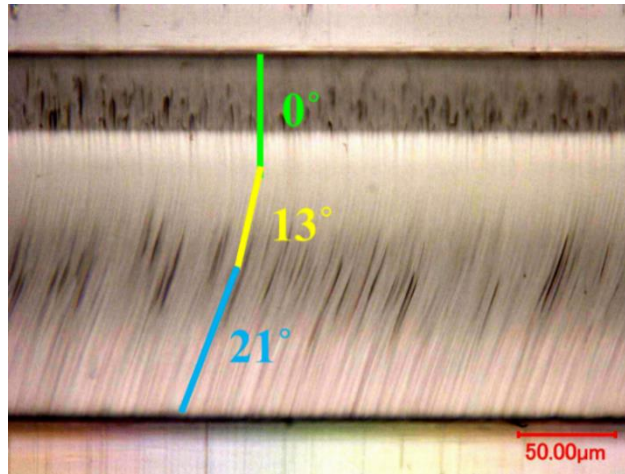


図 4.3 1 回目 20°, 2 回目 0°入射で露光したフィルムの切断面

拡散反射特性を光学的に評価するための構成を図 4.4 に示し、その作製方法を以下に述べる。離形処理を施した 100 $\mu\text{m}$  厚 PET フィルムを各試料から剥がし、25 $\mu\text{m}$  厚の透明アクリル系粘着剤を介して反射率 92%のミラー (JDSU 社製, BV-2) に固定した。次いで 38 $\mu\text{m}$  厚の PET フィルムを剥がし、TAC (トリアセチルセルロース) フィルムに薄膜コートをした 80 $\mu\text{m}$  厚の低反射フィルム (反射率約 1%) を、25 $\mu\text{m}$  厚の透明アクリル系粘着剤を介して積層した。ここで低反射フィルムを用いたのは、光学評価用の微小径平行光を入射させた際、表面での正反射を低く抑えるためである。本節以降、拡散反射特性を評価する際は、本構成を用いた。

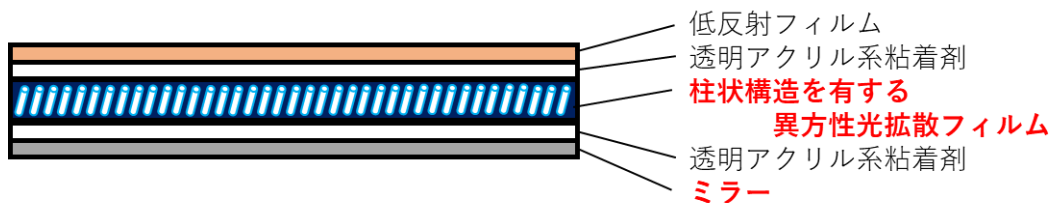


図 4.4 評価用構成

拡散反射特性は、視野角測定機 (Autronic-Melchers 社製, Conoscope) の反射モードを用いて測定した。反射モードでは微小径平行光を入射する方位角 ( $\varphi$ ) と極角 ( $\theta$ ) を変化させ、試料に光

を入射して起きる拡散反射光の角度・輝度分布を検出する。フィルム作製時の搬送方向を  $\varphi=270^\circ$  方向へ向け、 $\varphi=90^\circ$ 側から極角を  $10\sim 60^\circ$ の範囲で  $10^\circ$ ずつ変化させながら拡散反射特性を測定した。測定光学系を図 4.5 に示す。

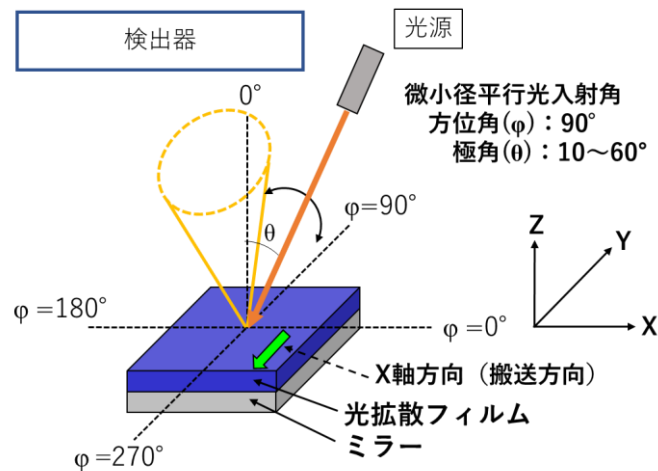


図 4.5 拡散反射特性の測定光学系

1 回目  $10^\circ$ 入射, 2 回目  $0^\circ$ 入射露光で 2 段階紫外線露光により作製した試料に対し、 $\varphi=90^\circ$ ,  $\theta=10^\circ$ で微小径平行光を入射して測定した拡散反射光分布の画像を図 4.6 に示す。画像の上側が  $\varphi=90^\circ$ であり、微小径平行光を入射する光源は試料と検出器の間にあるため、光源アームの影が映り込んでいる。画像の中央が法線方向( $\theta=0^\circ$ 方向)であり、ディスプレイの正面方向に相当する。また、表示されている円は内側から順に  $\theta=20, 40, 60, 80^\circ$ 方向の角度領域を 2 次元で表したものである。角度ごとの輝度を色で表しており、右側のカラーバーに従って配色している。

1 回目  $10^\circ$ 入射, 2 回目  $0^\circ$ 入射露光で作製した試料に対し  $\theta=10^\circ$ で微小径平行光を入射した場合、同図のように広く大きな対称性の高い円形拡散が得られた。これは、入射角  $10^\circ$ が上部の垂直な柱状構造の拡散角度領域内であるため、ミラーでの反射前後で 2 回拡散が起きる事に起因すると考えられる。

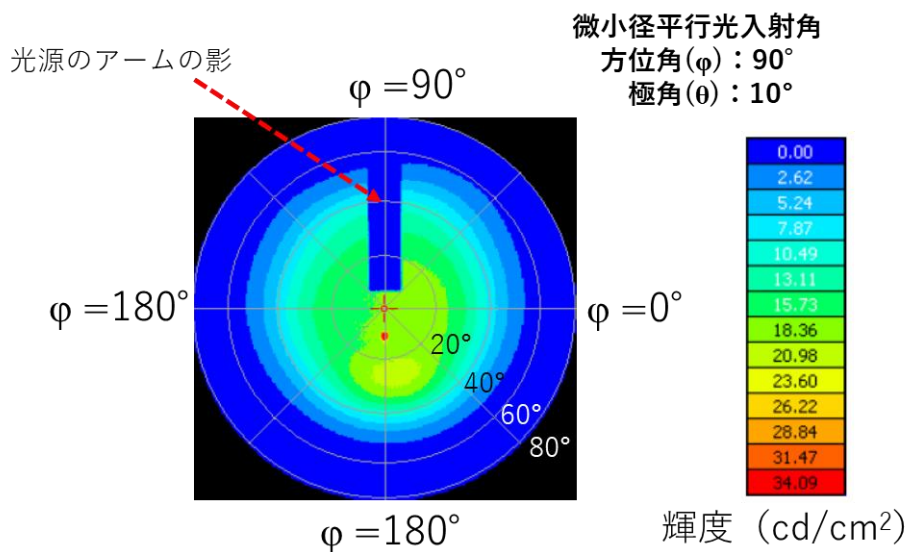


図 4.6 1 回目 10°入射, 2 回目 0°入射露光で作製した試料の拡散反射光分布の画像

各試料に入射させた微小径平行光の極角と、得られた拡散反射光分布画像の比較を図 4.7 に示す。1 回目 10°入射, 2 回目 0°入射露光で作製した試料は  $\theta=10, 20, 30^\circ$  で広く大きな対称性の高い円形拡散が得られており,  $\theta=40^\circ$  で正面への拡散能力が低下し,  $\theta=50, 60^\circ$  はほとんど正面に入射光を拡散させていない事がわかる。これは光の入射角が下段の屈曲後の傾斜柱状構造の拡散角度領域から外れたためと考えられる。

次に, 1 回目 20°入射, 2 回目 0°入射露光で作製した試料は  $\theta=30^\circ$  でディスプレイ上側への拡散能力が低下するが,  $\theta=50^\circ$  まで正面へも拡散光が広がっている。これは下段の屈曲後の傾斜柱状構造の拡散角度領域内に光が入射し, 中段・上段の柱状構造の拡散角度領域が十分重なっているため, 正面まで拡散したと考えられる。

最後に, 1 回目 30°入射, 2 回目 0°入射露光で作製した試料は  $\theta=10^\circ$  で正面付近にしか拡散が広がっていない。これは上部の垂直な柱状構造と中央の屈曲前の傾斜柱状構造の拡散角度領域が離れているためであると考えられる。そのため, 正面への拡散能力は発現しない。

上記の実験により, 1 回目入射角を 10°, あるいは 20°で露光し, 3 段傾斜の柱状構造を設計する事が好ましく, 適用する屋外サイネージの設置環境や目的に合わせ, 環境光の入射角変化への



対応を重視するか、拡散の対称性を重視するかで使い分ける事が有効であると考えられる。

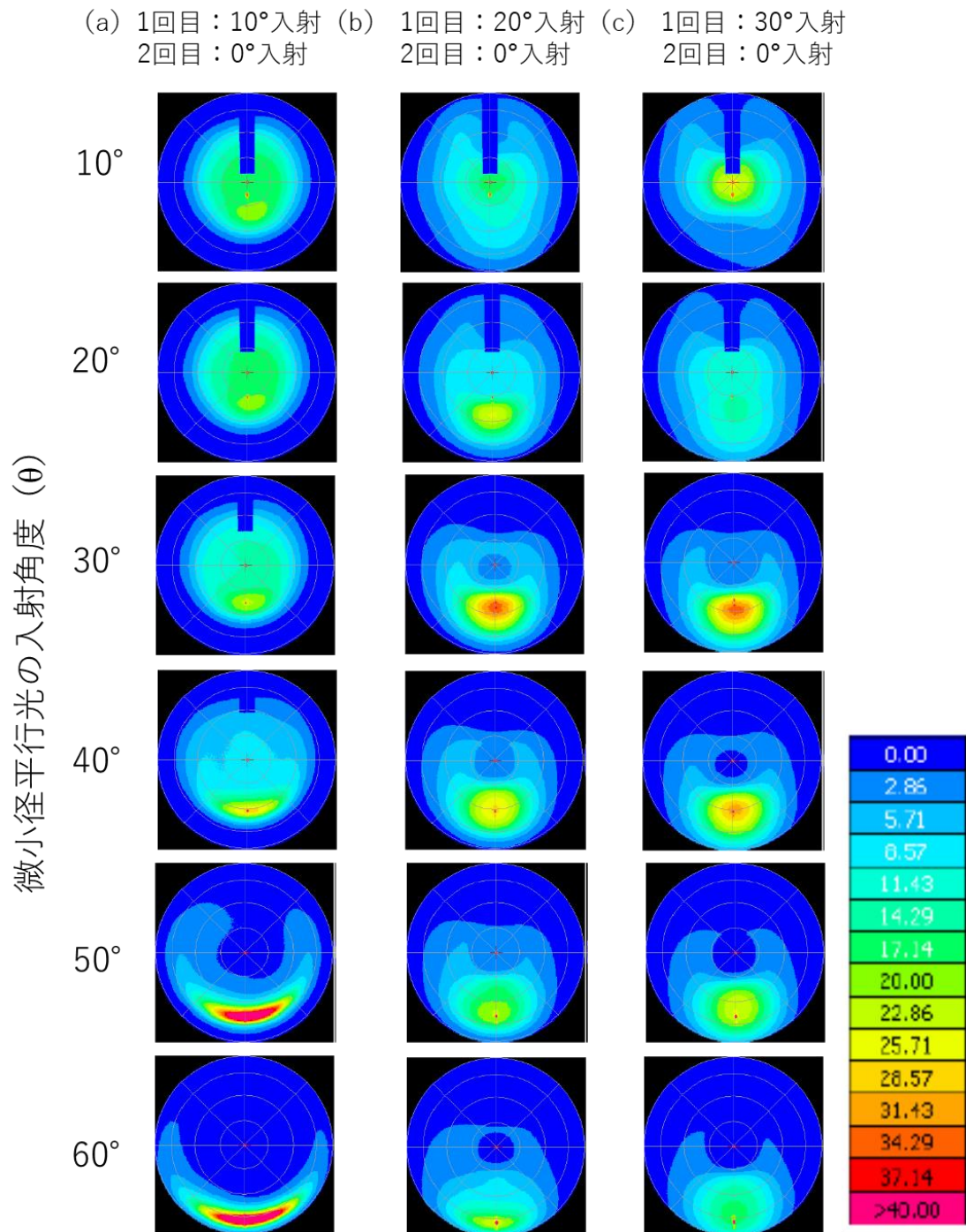


図 4.7 下部屈曲構造傾斜角の違いによる拡散反射特性への影響

#### 4.2.3 3段傾斜による拡散角度領域の拡大効果

次に、3段階で柱状構造の傾斜角を変化させた事による拡散反射光の拡大効果を明確にするため、1段傾斜、2段傾斜の試料を作製して比較実験を行った。3段傾斜の試料には1回目 20°入射、2回目 0°入射露光で作製した試料を用いた。1段傾斜、2段傾斜の試料作製に用いる塗液は、高分子構造の屈曲が起きない混合液 D2 を用いた。2段傾斜の試料は塗液を変更した以外、3段傾斜の試料と同様の手順で作製した。1段傾斜の試料は他と同様に1回目に20°入射で平行紫外光を照射してPETで被覆した後、散乱光(照度 200mW/cm<sup>2</sup>, 積算光量 182mJ/cm<sup>2</sup>)を照射して構造未形成領域を硬化させて残した。各試料の搬送方向の切断面を、光学顕微鏡を用いて反射モードで観察した結果を図 4.8 に示す。意図した通り、1, 2, 3 段と柱状構造の組み合わせを作り分けた比較用試料を作製できている事がわかる。

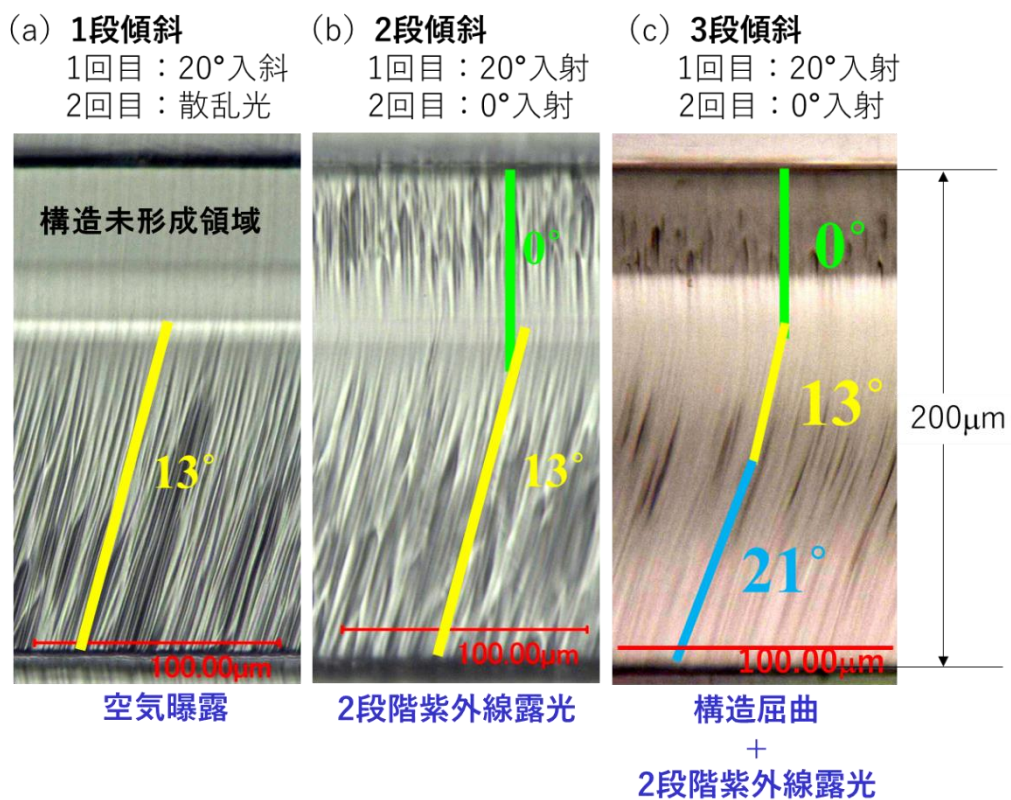


図 4.8 1, 2, 3 段傾斜に作り分けた試料の切断面

視野角測定機を用い、微小径平行光の入射極角  $\theta=15, 30, 45^\circ$ で各試料の拡散反射光分布を測定した。拡散反射光分布画像の比較を図 4.9 に示す。 $\theta=15^\circ$ 入射を比較すると、2 回目の露光で垂直な柱状構造を追加形成した 2 段、3 段傾斜を有する光拡散フィルムは、画像上部( $\varphi=90^\circ$ 方向)へも拡散反射光の分布が広がっている事がわかる。これは  $15^\circ$ での光入射が上段の垂直な柱状構造の拡散角度領域内への入射であるため、ミラーで反射する前に円形の拡散が起きたと考えられる。 $\theta=30^\circ$ 入射は光がミラーで反射した後に、いずれの試料にも形成されている傾斜角  $13^\circ$ の柱状構造へ入射したため広い拡散反射光分布が得られたと考えられる。しかし、 $\theta=45^\circ$ 入射になると 1 段、2 段傾斜を有する光拡散フィルムでは、正面への拡散能力がない。これは  $\theta=45^\circ$ での光入射が傾斜角  $13^\circ$ の柱状構造の拡散角度領域外となるため円形拡散が起きず、1 段傾斜角はもちろん、2 段傾斜であっても入射光が拡散しなかったと考えられる。一方、3 段傾斜は  $21^\circ$ に傾斜した屈曲後柱状構造が  $\theta=45^\circ$ 入射を拡散角度領域に含む事から、正面まで拡散反射光分布を広げる事が可能である。

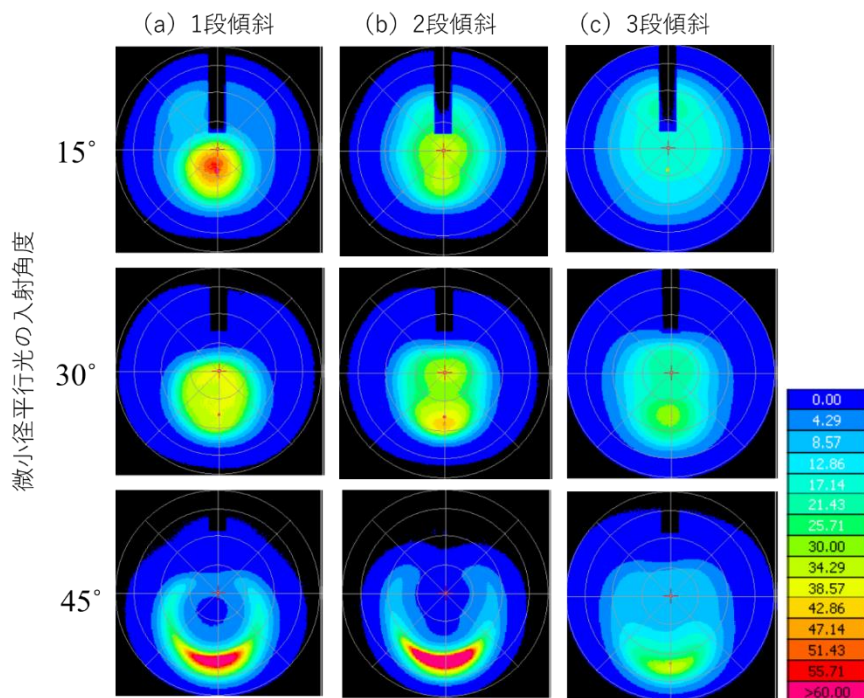


図 4.9 拡散反射光分布の比較

微小径平行光を  $\theta=30, 45^\circ$  で入射した際の拡散反射特性に関して、その差異を輝度の観点からより詳細に比較するため、各分布画像における正面・縦方向 (YZ 面) と横方向 (XZ 面) の輝度分布を図 4.10 及び図 4.11 に示す(それぞれ X 軸, Y 軸のプラス方向を極角  $\theta$  のプラス方向とする)。

図 4.10 に微小径平行光を  $\theta=45^\circ$  で入射した際の YZ 面, 及び XZ 面の輝度分布を示す。 $\theta=45^\circ$  入射に対して正面を含む拡散反射が起きるのは 3 段傾斜のみである。1 段, 2 段傾斜も輝度が 0 ではないが, 3 段傾斜の輝度は 2 倍以上高い。また, 図 4.10(b) において 1 段, 2 段傾斜に 2 つのピークが現れているが, これは  $\theta=45^\circ$  入射が傾斜角  $13^\circ$  の柱状構造の拡散角度領域外となる事で, リング状の拡散が起きた影響である。

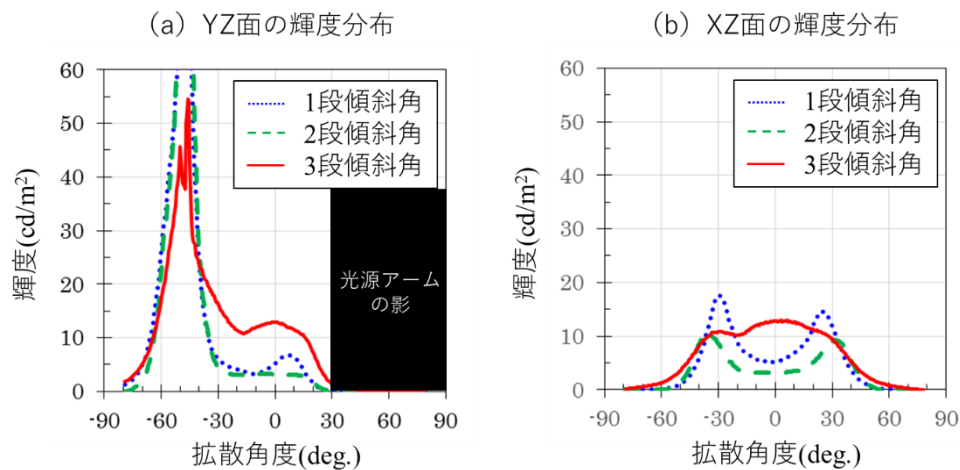


図 4.10 微小径平行光  $45^\circ$  入射の比較

次に, 微小径平行光を  $\theta=30^\circ$  で入射した際の YZ 面, 及び XZ 面の輝度分布を示した図 4.11 を見ると, 3 段傾斜は上下左右の視野角が広い一方, 輝度が他よりも低い。これは  $\theta=30^\circ$  入射が 1 段, 2 段傾斜の拡散角度領域内への入射であるため, 3 段傾斜特有の屈曲高分子構造がなくとも拡散が発現したと考えられる。拡散が広いという事はある強度で入射した光を広く散乱させるという事であり, 特定の角度における輝度は低くなる。実験結果では拡散分布が狭いほど輝度が高くなっており, 拡散反射光分布の広さとディスプレイの明るさがトレードオフの関係にある。

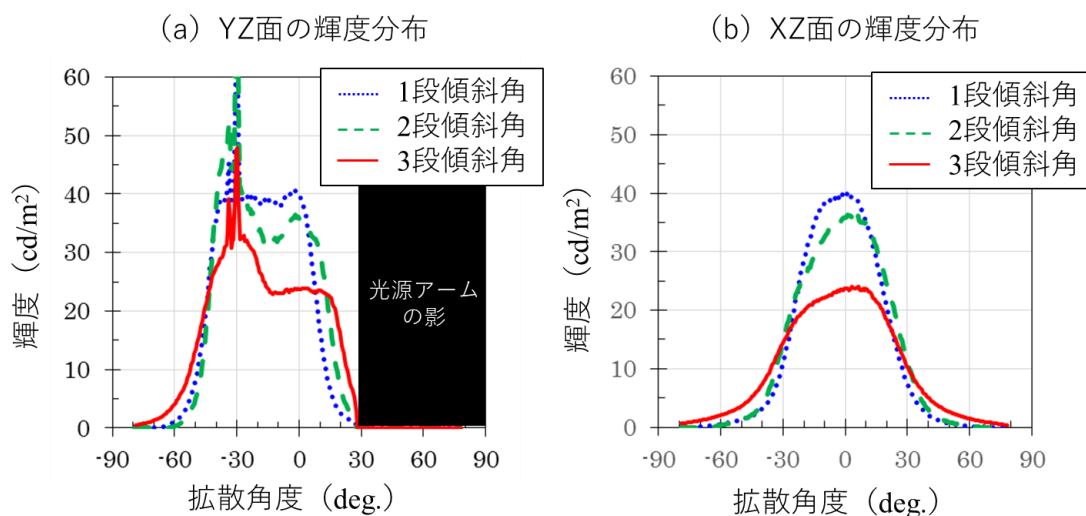


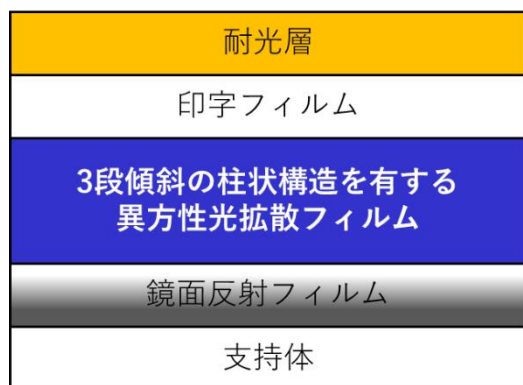
図 4.11 微小径平行光 30°入射の比較

#### 4.2.4 屋外用途への実用化

本節で検討した、広範囲の外光を光源として利用可能な拡散反射特性を発現する光拡散フィルムは、現時点で反射型液晶ディスプレイ用に実用化されるまでには至っていないが、屋外サインage用を中心に、種々の用途への適用検討を継続している

一方、反射型液晶ディスプレイではないが、本フィルムの屋外用看板への実用化が進んでいる。屋外用看板の基本構成は、図 4.12(a)に示すように、支持体に積層した鏡面反射フィルムと 3 段傾斜の柱状構造を有する光拡散フィルムで拡散反射機能を担い、その上に各種印刷を施した透明フィルム(印字フィルム)、耐光層を積層した構成である。図 4.12(b)には駅名標として実用化された例を示す。駅名標は従来、内部に蛍光灯を内蔵した内照式のものを用いられてきた。しかし近年の駅構内には、同図の写真からもわかるように多くの照明が設置されており、夜でも明るい環境となっている事が多い。昼間は太陽光、夜間はこれら照明の光を光源として利用する反射型の高輝度看板として、消費電力の削減という SDGs に関連した環境対応の観点においても市場の要求と一致し、導入が進んでいる。

(a) 屋外用看板の構成



(b) 実用化例



図 4.12 屋外用看板への応用（富士フィルムイメージングシステムズ社提供）

### 4.3 小型スマートウォッチ用途に向けた拡散反射特性の最適化

小型スマートウォッチに求められる拡散反射特性の最優先事項は輝度の高さ、つまりディスプレイの明るさであり、前節で追及した広い拡散とは反対の設計となる。スマートウォッチなどのウェアラブル端末を利用するのは装着者のみであり、自分で腕や体を移動させる事で、ディスプレイを正面から視認するよう調整する、あるいは環境光の入射角度が最適となるよう調整する事がある程度可能である。従って、想定する角度からの外光入射角を、特定の狭い角度範囲にのみ拡散反射する設計が求められる。

また、スマートウォッチは2インチ以下と小型でありながら、高解像度な画像を表示する。この時、拡散層の厚みが厚いと画像のぼやけが生じると考えられる。そこで、フィルムの厚みは可能な限り薄く、特定の範囲へ狭く拡散反射するという性能を実現するために、紫外線露光前のPET被覆により構造未形成領域を除いた柱状構造を用いて光拡散フィルムを設計した。具体的には、スマートウォッチ用の反射型液晶ディスプレイでは、環境光が $\theta=30^\circ$ から入射する事を想定する。そしてディスプレイ正面( $\theta=0^\circ$ )から少し下の方向( $-30^\circ$ )までの拡散反射光の輝度が高く、かつその角度範囲内の明るさが均一である事を目標とした(図4.13)。明るさの均一性が低いと、表示を視認する

人は違和感を覚えるため、より自然な表示を実現するためには高い均一性が必要であると考えた。

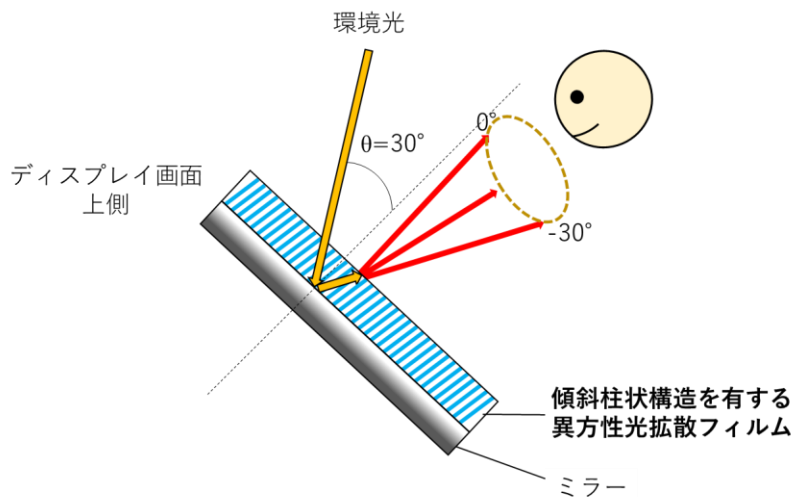


図 4.13 傾斜柱状構造を有する異方性光拡散フィルムで起きる拡散反射の想定

環境光が  $\theta=30^\circ$  で入射し、ミラー電極で反射した後に傾斜柱状構造で拡散され、 $0\sim-30^\circ$  方向を拡散反射光分布内に含むような光拡散フィルムを見出すために、3 種類の試料を作製した。各試料の作製に用いる塗液は混合液 D2 とし、 $60\mu\text{m}$  の塗膜表面を PET フィルムで被覆し、平行光露光機による紫外線の入射角を  $10, 12, 15^\circ$  と変化させ高分子構造を形成した。そして、これまでのように酸素阻害の影響による未硬化層はないが、光開始剤や樹脂が未反応のまま残る事を避けるために、紫外の散乱光を照射して最終硬化させた。以下に作製方法の詳細を示す。

はじめに、離形処理を施した  $100\mu\text{m}$  厚の PET フィルム上に  $60\mu\text{m}$  の混合液 D2 の塗膜を形成した。膜厚を  $60\mu\text{m}$  としたのは、比較的粘度が高く無溶剤の本塗液を均一に塗布できる範囲内で、極力膜厚を薄くするためである。また、目標の角度範囲に絞った狭い分布の拡散反射が望ましいため、塗液としては高分子構造の屈曲が起きない混合液 D2 を選択した。

次に、離形処理を施した  $38\mu\text{m}$  厚の PET フィルムを塗膜表面にラミネートし、酸素阻害の影響がない状態で平行光露光機を使用し、ライン速度  $1.0\text{m}/\text{min}$ 、入射角  $10, 12, 15^\circ$  で紫外線を照射し、フィルムの厚み方向全体に渡って傾斜柱状構造を形成した。各入射角で露光した際の照度と

積算光量はそれぞれ、入射角  $10^\circ$  は  $1.1\text{mW}/\text{cm}^2$ ,  $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 入射角  $12^\circ$  は  $1.1\text{mW}/\text{cm}^2$ ,  $29\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 入射角  $15^\circ$  は  $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ ,  $27\text{mJ}/\text{cm}^2$  であった。そして、各試料に紫外の散乱光(照度  $200\text{mW}/\text{cm}^2$ , 積算光量  $182\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を照射して最終硬化した。

得られた各試料を用いて図 4.4 に示した評価用試料を作製し、視野角測定機の反射モードで拡散反射特性を測定した。今回はフィルム作製時の搬送方向を  $\varphi=270^\circ$  方向へ向け、 $\varphi=90^\circ$  側から  $\theta=30^\circ$  で微小径平行光を入射して測定した。測定系を図 4.14 に図示する。

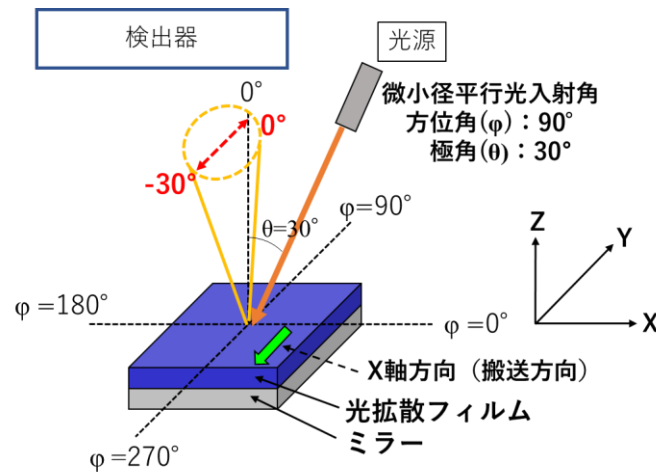


図 4.14 拡散反射測定の測定光学系

各試料について測定して得られた拡散反射光分布画像(入射角  $\theta$  は  $30^\circ$  に固定)を図 4.15, 正面・縦方向(YZ 面)の輝度分布を図 4.16 に示す。図 4.15 (a) の  $10^\circ$  入射で露光した試料の画像を見ると、 $-30^\circ$  方向を中心として輝度が高い。これは  $\theta=30^\circ$  という微小径平行光の入射角度が、本試料の拡散角度領域内ではあるが、拡散角度領域外との境界に近い角度での入射となっており、正反射成分の割合が増加したためと考える。露光時の入射角を  $12, 15^\circ$  と大きくしていくと、フィルム内部に形成される柱状構造の傾斜角が大きくなり、微小径平行光  $\theta=30^\circ$  の入射が、拡散角度領域の内側への入射となる。その結果、図 4.15 (c) の  $15^\circ$  入射で露光した試料で、正反射方向へ拡散する成分の割合が低下し、拡散反射光が均一に分布したものとする。図 4.16 を見ても、 $15^\circ$  入射



露光のフィルムの輝度が、0~-30°方向で高く、均一性が高い事がわかる。なお、拡散角度-30°におけるピークは、低反射フィルム表面での正反射の影響であり、実用する際の構成とは異なるためここでは考慮する必要はない。以上の評価から、15°入射で露光した60μm厚の試料がスマートウォッチ用途に最適であると判断した。

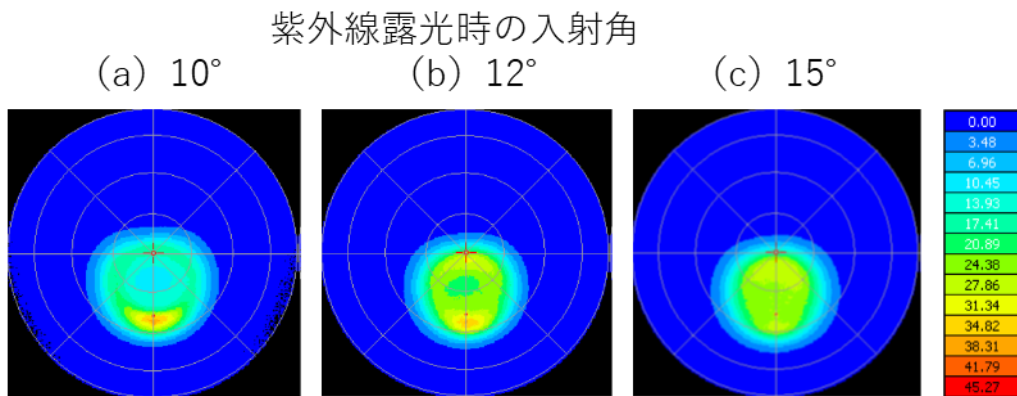


図 4.15 拡散反射光分布の比較

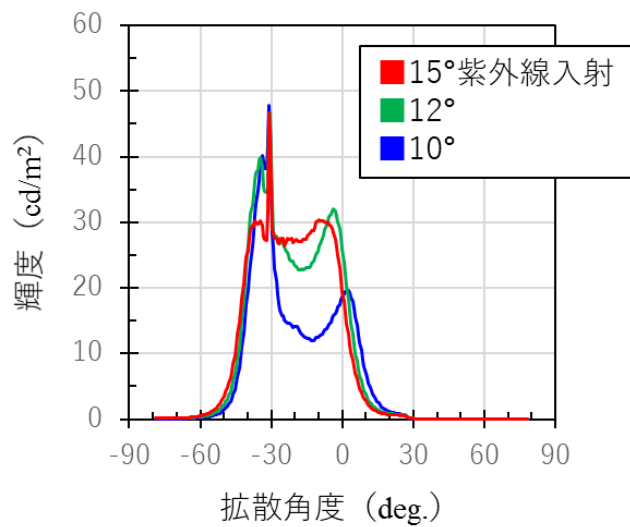


図 4.16 正面・縦方向輝度分布の比較

本節で設計した、環境光が  $\theta=30^\circ$  から入射した際、ディスプレイ正面( $0^\circ$ )から少し下方向( $-30^\circ$ )までの拡散反射光の輝度が高く、かつその角度範囲内の明るさが均一な60μmの光拡散フィルム

は、実際にスマートウォッチに適用され、実用化を果たしている。環境光を光源として利用するため明るい環境下でも視認性が高く、省電力で充電間隔が長い特徴は、特にスポーツやアウトドア用途で普及が広がっている。また、スマートウォッチに留まらず、自転車やオートバイなどに固定するナビゲーションモニターや、ハンドヘルド(手持ち)の GPS モニター等への適用も進んでいる。応用例のイメージを図 4.17 に示す。



図 4.17 スマートウォッチやモニターへの応用例のイメージ

## 4.4 タブレット端末への適用

### 4.4.1 設計方針

タブレット端末に搭載されるディスプレイは 7~12 インチ程度のサイズであり、画面内の拡散反射光の明るさを均一にするには、スマートウォッチ用途よりも広い拡散反射光分布が必要である。ディスプレイのサイズが大きいほど視角が大きく、視認する角度が拡散反射光分布から外れると暗くなるため、画面の中央と端部で明るさが異なる事が予測されるためである。また、ディスプレイを使用するのは使用者のみであり、主に正面から視認すると想定する。環境光の入射角度(極角)については、タブレット端末も移動させたり傾けたりする事により、ある程度の調整が可能であるため、スマートウォッチ用途と同様に  $\theta=30^\circ$  とした。しかし、前述したようにタブレット端末はディスプレイを

回転させ、縦型・横型表示の両方で視認する利用方法であるため、回転させても明るさが変化せず、違和感を与えない設計が必要である。

図 4.18 にタブレット端末の回転に伴う環境光入射方位角の変化の様子を示す。前節まで行ってきた視野角測定機による測定では、フィルム作製時の搬送方向を  $\varphi=270^\circ$  方向へ向け、微小径平行光を  $\varphi=90^\circ$  側から  $\theta=30^\circ$  で入射する図 4.18 (a) の関係であった。ここからディスプレイを  $90^\circ$  ずつ右回りに回転させていくと フィルムの搬送方向と光入射の方位角の関係が変化する。これを視野角測定機による測定系で考えると、フィルム作製時の搬送方向を  $\varphi=270^\circ$  方向に向けて固定しておき、微小径平行光の入射方位角を図 4.19 のように  $0, 90, 180, 270^\circ$  と変化させる事と同じになる。つまり、視野角測定機を用いた測定において、入射光の方位角変化に依存しない拡散反射特性を目指した。

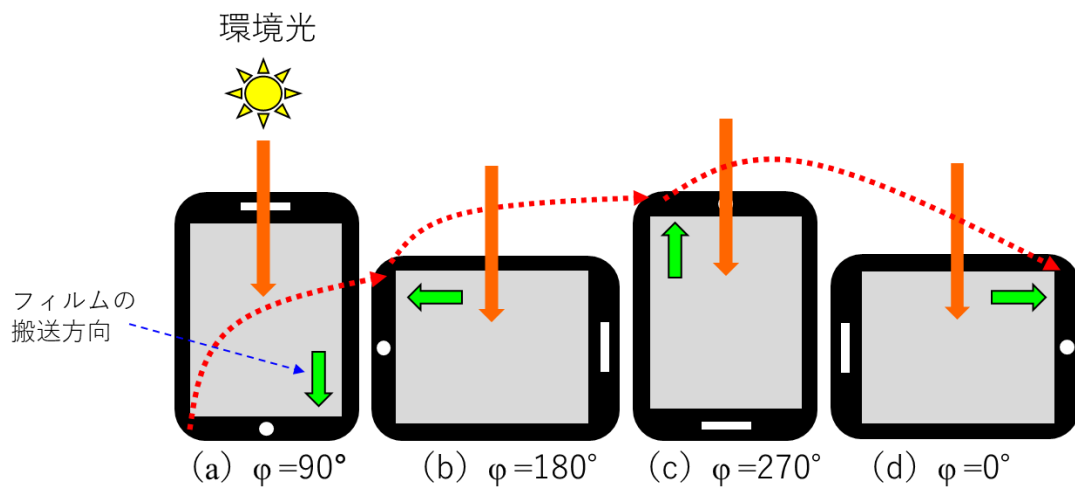


図 4.18 タブレット端末の回転に伴う環境光入射方位角の変化

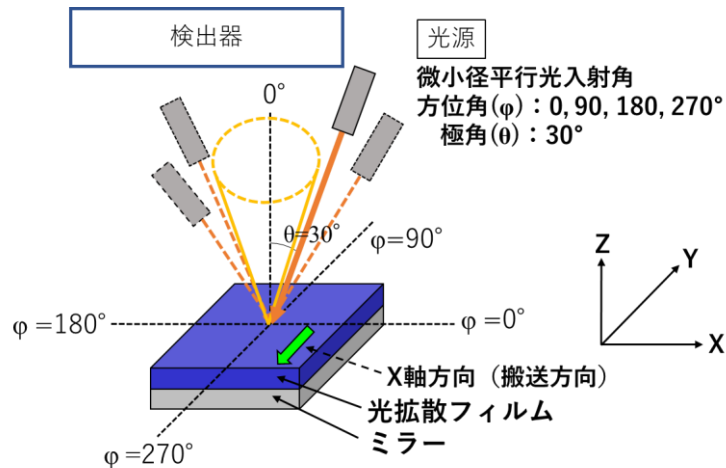


図 4.19 拡散反射測定の実験光学系

#### 4.4.2 3 段傾斜を有する光拡散フィルムを用いた検証

光拡散フィルムの最適化の検討は、4.2 節の結果を基にした。θ=30°入射に対して、法線方向を中心とした対称性の高い拡散反射光分布が得られた、1 回目 10°入射、2 回目 0°入射の露光で、2 段階紫外線露光により作製した 200μm 厚の 3 段階の傾斜柱状構造を有する光拡散フィルムから評価を開始した。

視野角測定機を用いて拡散反射特性を測定した結果を図 4.20 に示す。図 4.20(a)は方位角ごとに微小径平行光を θ=30°で入射して得られた拡散反射光の分布画像である。各画像内における実線の両矢印がディスプレイを回転させた際の正面・横方向、点線矢印が正面・縦方向に相当する。この輝度分布を方位角間で比較したものが図 4.20(b)、及び図 4.20(c)である。なお、本節では入射した光が完全拡散した場合と比較するべく、標準白色板 (Labshere 社製, SRS-99-010) に対し φ=90°, θ=30°で光を入射させた際の正面・横方向の輝度分布の測定結果を図中に併記した。同時に測定した標準白色板の輝度分布を参照として測定しておく事で、異なる試料間の測定結果を比較する際の目安とした。

本試料の測定結果からは、φ=90°の場合のみ拡散反射光の正面輝度が高く、それ以外の方位角では低い事がわかる。また、正面・横方向の拡散角度、つまり左右の視野角ばらつきが大きい。

従って本拡散反射特性では、タブレット端末の回転使用には性能が不十分であると判断した。

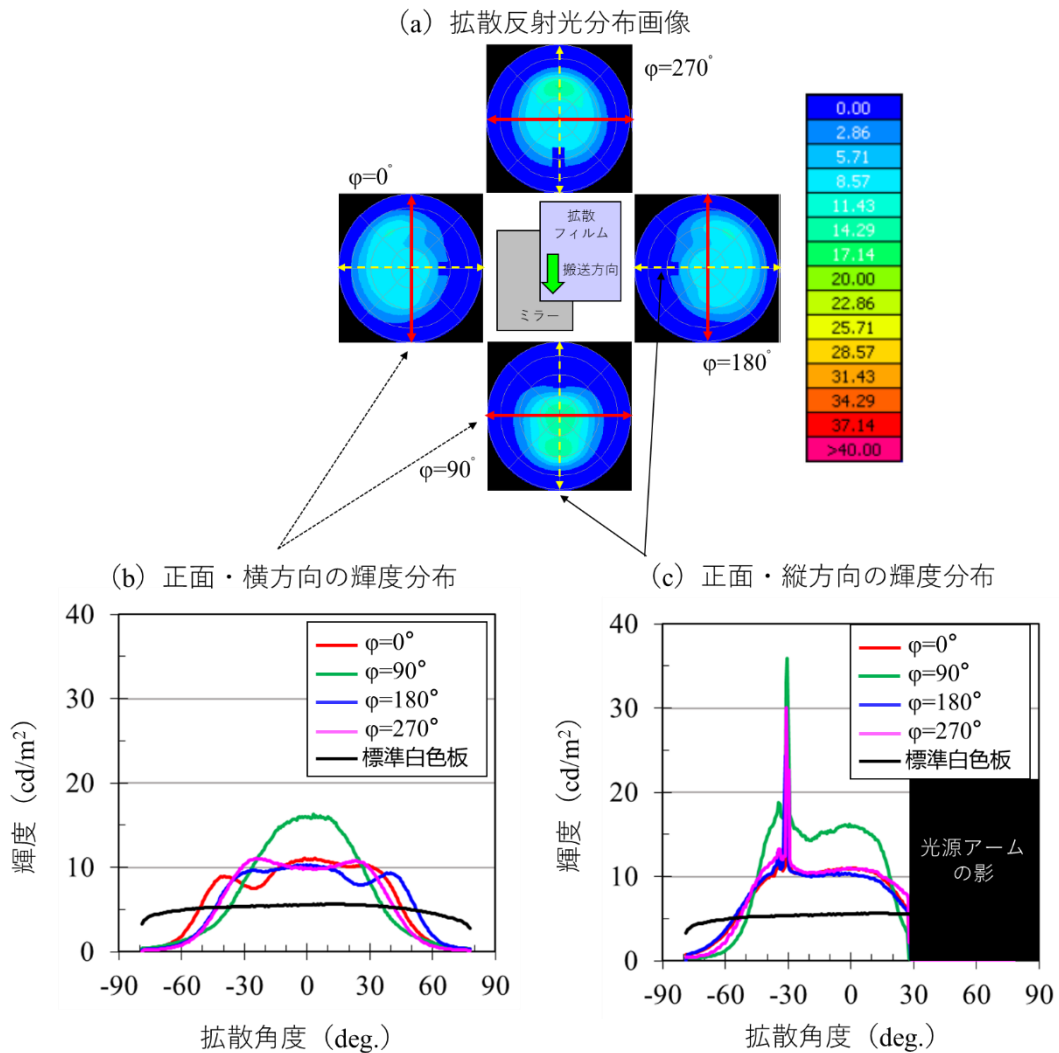


図 4.20 1 回目 10°入射, 2 回目 0°入射露光で作製した試料の拡散反射特性

#### 4.4.3 屈曲柱状構造を有する薄膜光拡散フィルムの直交積層効果

傾斜した柱状の高分子構造を有する光拡散フィルムを反射型ディスプレイに応用した場合、その傾斜軸に沿った方位から環境光が入射し、ミラー電極での反射前後どちらかで拡散する事で所望の拡散反射光分布を発現する。従って、傾斜軸に直交する方位から環境光が入射した場合には、傾斜軸に沿った方位からの環境光入射と同等の拡散反射光分布を発現する事は困難である

と考えた。

そこで、柱状構造の傾斜軸に沿った2方位(例えば $\varphi=90^\circ$ と $270^\circ$ )からの環境光入射( $\theta=30^\circ$ )に対し、正面を拡散領域に含む円形の拡散反射光分布を発現する光拡散フィルム2枚を直交積層する事で、2つの傾斜軸を与える手法を考えた。しかし $200\mu\text{m}$ 厚のフィルムを直交積層すると、拡散層だけで $400\mu\text{m}$ と厚くなるため、偏光保持率の低下や画像のぼやけという画質への悪影響が生じる事が懸念される。よってPET被覆による薄膜化と構造屈曲技術を組み合わせる事で、薄膜でも正面を拡散領域に含みつつ、広い拡散光分布を持つ光拡散フィルムを作製し、これを直交積層する事により目標達成を目指した。

PET被覆による薄膜化と構造屈曲技術を組み合わせた試料を次のように作製した。はじめに、表面に離形処理を施した $100\mu\text{m}$ 厚のPETフィルム上に、構造の屈曲が起きる混合液D31の $110\mu\text{m}$ 厚塗膜を形成した。膜厚を $110\mu\text{m}$ としたのは、屈曲後の柱状構造を十分長くし、拡散領域の拡大効果を得ようと考えたためである。次に、離形処理を施した $38\mu\text{m}$ 厚のPETフィルムを塗膜表面にラミネートし、酸素阻害の影響がない状態で平行光露光機を使用し、搬送のライン速度 $1.0\text{m}/\text{min}$ 、入射角 $5^\circ$ で紫外線を照射し、フィルムの厚み方向全体に渡って傾斜柱状構造を形成した。露光の照度と積算光量は $1.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $44\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。紫外線入射角を $5^\circ$ としたのは、正面方向を拡散角度領域に含むよう拡散反射させるためである。そして、最後に試料に散乱光(照度 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 、積算光量 $182\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を照射して最終硬化した。

得られた試料の切断面を、光学顕微鏡を用いて反射モードで観察した。図4.21に示す結果から、拡散層上部から約 $4^\circ$ の柱状構造が形成されている事がわかる。構造の乱れが強く、明確な屈曲位置を判断する事は難しいが、下部では傾斜角が約 $10^\circ$ となっている。

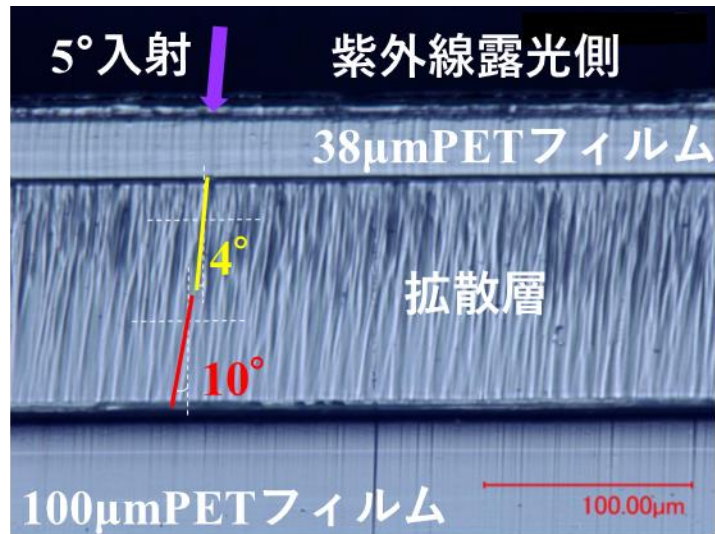


図 4.21 平行光 5°入射露光で作製した屈曲柱状構造を有するフィルムの切断面

直交積層の効果を評価する前に、作製した光拡散フィルム単独(1枚)の特性評価を行った。方位角変化に対する拡散反射特性を測定した結果を図 4.22 に示す。正面・横方向の輝度分布のバラツキが大きいですが、柱状構造の傾斜軸方向からの微小径平行光入射である  $\varphi=90, 270^\circ$  で考えると、 $\varphi=90^\circ$  から入射した光の拡散均一性がもう少し高ければ、 $\varphi=270^\circ$  に近い輝度分布となると考えられる。その均一性向上を、もう 1 枚のフィルムの直交積層により達成するべく実験を進めた。

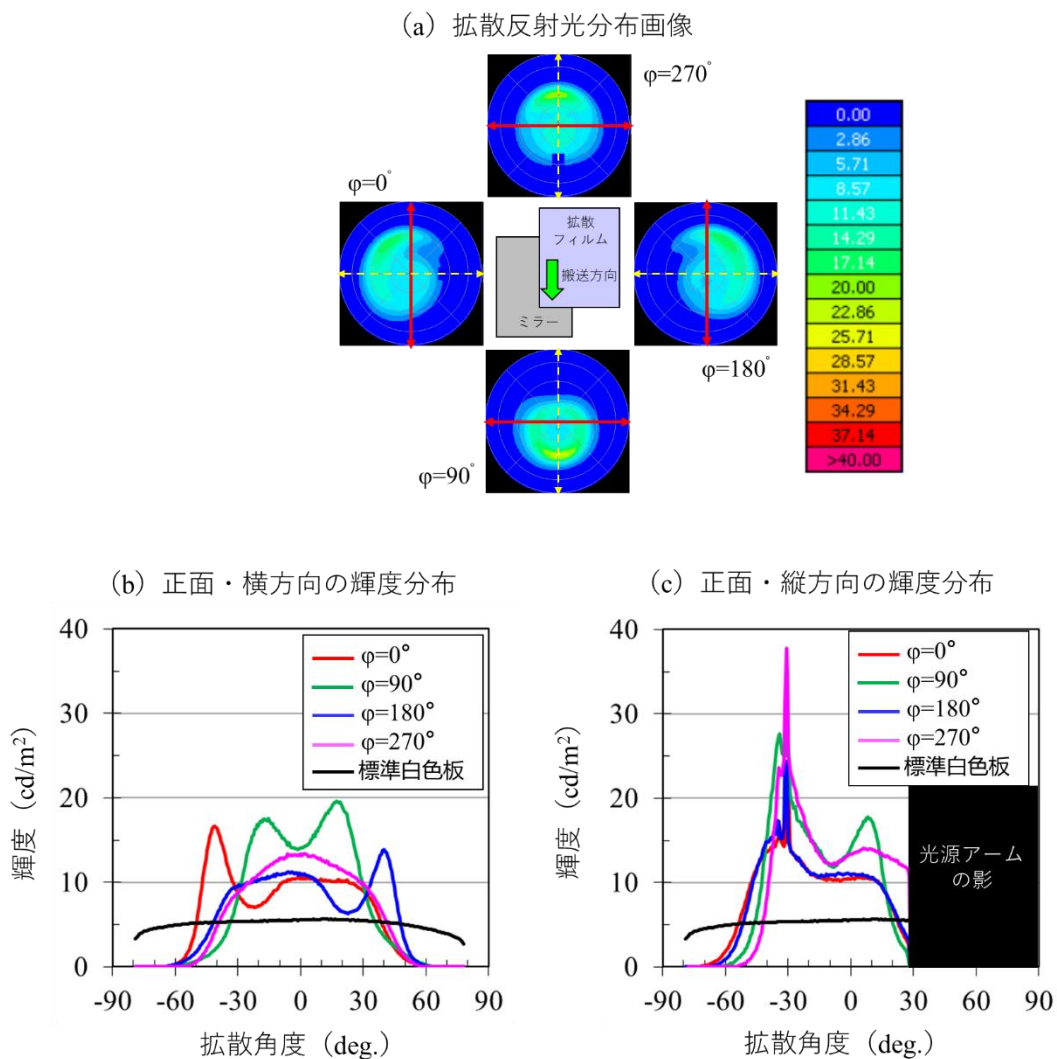


図 4.22 5°入射露光で作製した 110 $\mu\text{m}$  試料の拡散反射特性

図 4.23 に屈曲柱状構造を有する光拡散フィルムのモデル構造と、その直交積層方法を示す。同図に示すように、フィルム作製時の搬送方向が直交するよう、25 $\mu\text{m}$  厚の透明アクリル系粘着剤を介して積層した後、ミラーに貼合し図 4.4 の評価用試料を作製した。

上側の光拡散フィルム作製時の搬送方向を  $\varphi=270^\circ$  方向に向け、視野角測定機で方位角変化に対する拡散反射特性を測定した。その測定の結果を図 4.24 に示す。正面・横方向、縦方向いずれも方位角間の輝度の差異が小さくなり、視野角のばらつきも軽減している事がわかる。図 4.20 の 1 回目 10°入射, 2 回目 0°入射露光により作製した 3 段傾斜を有する試料と比較しても、効果は



明らかである。本試料をタブレット端末に応用した場合、ディスプレイを回転させても画面正面方向の輝度と視野角の変化が小さいため、違和感なく視認する事が可能であると考えられる。

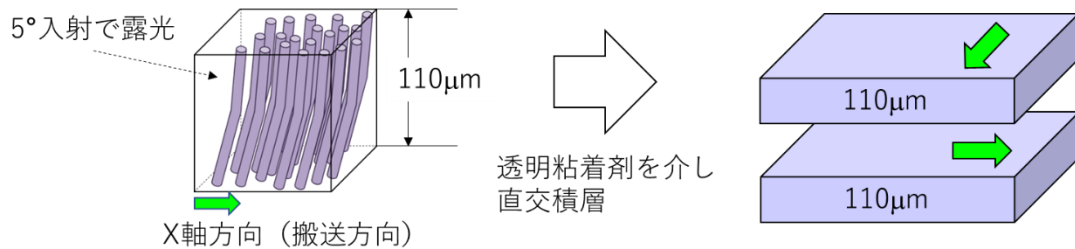


図 4.23 直交積層試料の作製方法

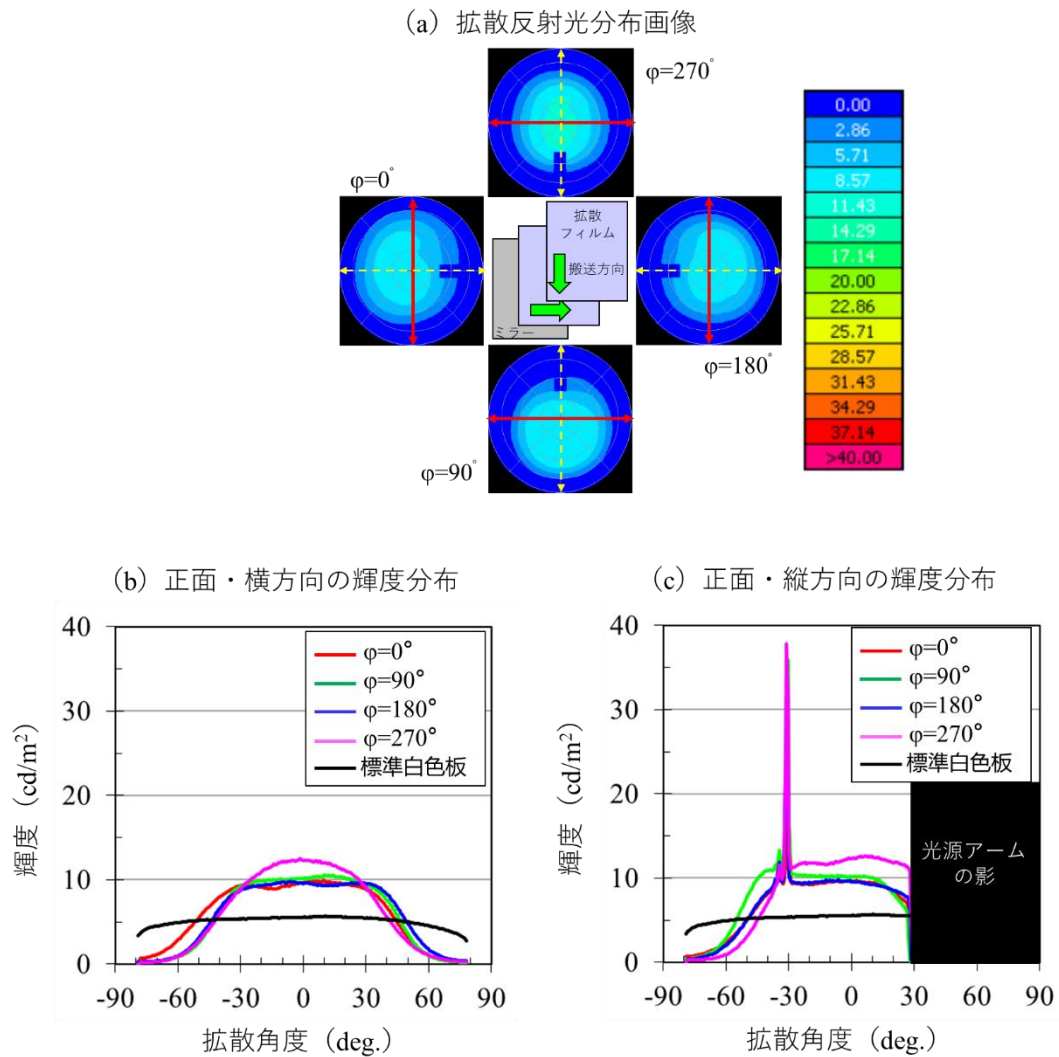


図 4.24 5°入射露光で作製した 110μm フィルム直交積層試料の拡散反射特性

屈曲した柱状の高分子構造を有する光拡散フィルムを直交積層する事で、目標とする拡散反射特性を達成したが、拡散層の厚みは合計で  $220\mu\text{m}$  となる。タブレット端末もスマートウォッチと同様に高精細、高解像度な画像を表示するため、光拡散フィルムを円偏光板より液晶セル側に配置する場合の偏光保持率低下を防ぐと共に、画像のぼやけを抑制する観点から薄膜化への要望が高い。

屈曲柱状構造を有する光拡散フィルムの膜厚を  $110\mu\text{m}$  としたのは、屈曲後の構造を十分長くし、拡散角度領域の拡大効果を得ようと考えたためであった。しかし図 4.22 (a) の  $\varphi=90^\circ$  入射を見ると入射光を十分拡散している事がわかる。そこで新たに  $60\mu\text{m}$  厚の同フィルムを作製し、これを直交積層して作製した評価用試料の拡散反射特性を測定した。その測定の結果を図 4.25 に示す。

図 4.25 (b) の正面・横方向の輝度分布を見ると、 $\varphi=0, 180^\circ$  の分布にわずかにショルダーピークが現れ、左右視野角に若干の差異がある。しかし、フィルムの膜厚を  $60\mu\text{m}$  まで薄くしたにもかかわらず、拡散反射光分布を比較すると、むしろ  $110\mu\text{m}$  の光拡散フィルムを直交積層するよりも 4 方向の方位角間の差異が小さいように見える。これは柱状構造の長さが短くなる事により拡散角度領域が狭くなった事で、 $\varphi=0, 90, 180^\circ$  入射時の輝度が上昇したためであると考えられる。また、実使用において利用する環境光は微小径平行光ではなく、複数の角度から入射する事がほとんどであるため、この程度の低下であれば十分適用可能であると考えられる。

本節で設計した光拡散フィルムおよび構成を用いる事で、環境光が入射する方位角  $\varphi$  が  $0, 90, 180, 270^\circ$  と変化しても、極角  $\theta=30^\circ$  からの微小径平行光入射に対し、正面を拡散領域に含みつつ輝度の視野角変化が小さい、広い拡散反射光分布を実現する事ができる。現在実用化に向けて提案を進めている段階である。一方でタブレット端末の中には、回転させて視認する必要のない用途もあり、このような用途では、PET 被覆による薄膜化と構造屈曲技術を組み合わせた光拡散フィルムを 1 枚用いる仕様で実用化を達成した。

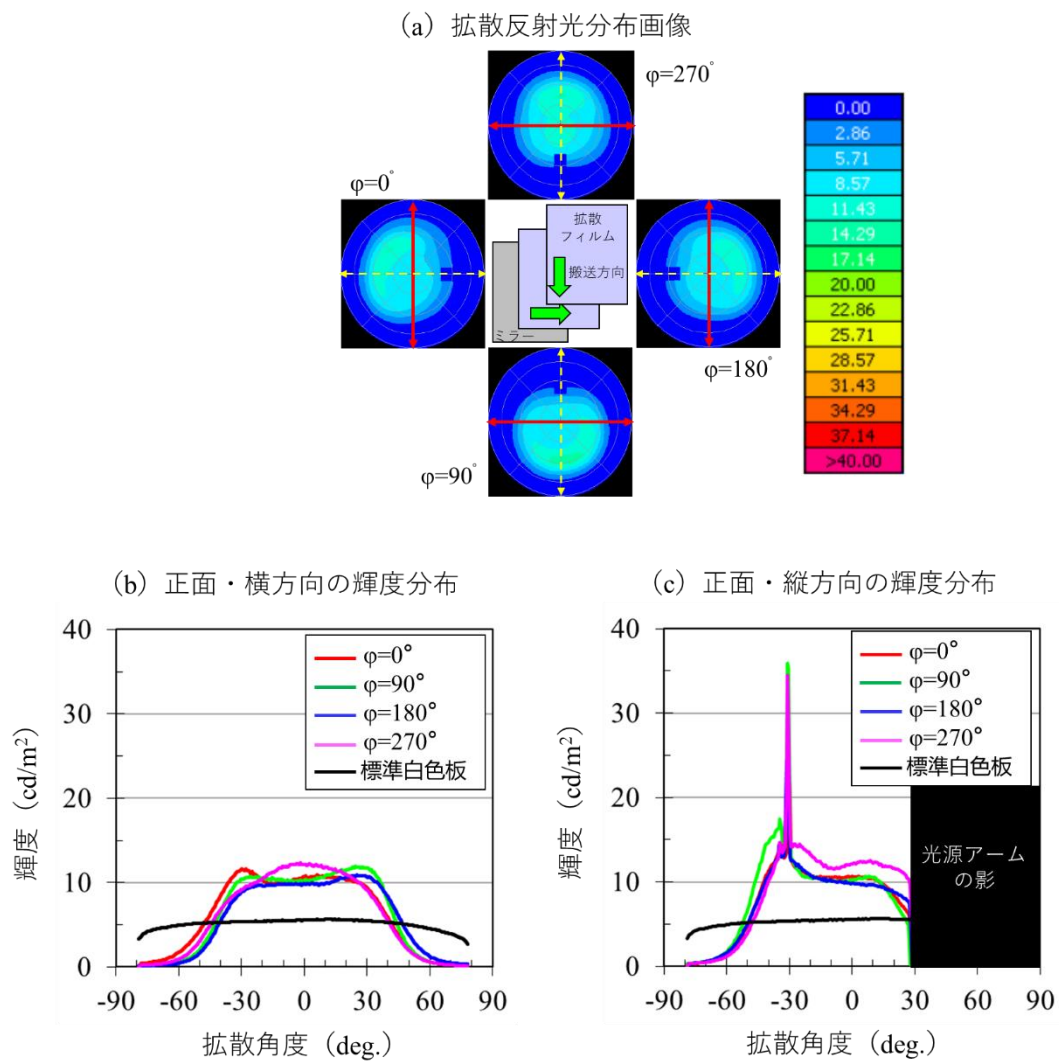


図 4.25 5°入射露光で作製した 60 $\mu$ m フィルム直交積層試料の拡散反射特性

## 4.5 結言

本章では、①柱状構造形成による円形拡散発現、②PET 被覆による薄膜化、③2 段階紫外線露光工程の導入による拡散光分布の拡大、④内部吸収を利用した屈曲構造形成による拡散光分布の拡大という 4 つの技術を組み合わせて活用し、屋外サイネージ、スマートウォッチ、タブレット端末用反射型液晶ディスプレイに適した拡散反射特性の最適化を行い、以下の結論を得た。

(1) 広視野角と広い外光入射角度範囲が要求される屋外サイネージ用途には、構造屈曲技術と 2 段階紫外線露光技術を併用して作製した、3 段傾斜の柱状構造を有する 200 $\mu\text{m}$  の光拡散フィルムの適用が有効である事を示した。屋外サイネージの形態は様々考えられるため、ディスプレイが設置される環境や、使用方法に合わせて 1 回目の露光入射角度を 10 $^\circ$ 、あるいは 20 $^\circ$ のどちらかを選択する事で、より利用に即した設計が可能である事を示した。

(2)  $\theta=30^\circ$ での環境光入射に対し、0 $^\circ$ ~30 $^\circ$ 方向への輝度の高さと分布の均一性が要求されるスマートフォンウォッチ用途には、PET 被覆により酸素阻害の影響を除いて 60 $\mu\text{m}$  まで薄膜化した光拡散フィルムを設計した。その結果、露光入射角 15 $^\circ$ で作製した、傾斜柱状構造を有する光拡散フィルムが最も有効である事を示した。

(3) タブレット端末用途はディスプレイを回転させて使用する事を想定するため、方位角  $\varphi=0, 90, 180, 270^\circ$ からの環境光入射 ( $\theta=30^\circ$ ) に対し、同等の拡散反射光分布を実現しなければならない。PET 被覆による薄膜化と構造屈曲技術の併用により、薄膜(60 $\mu\text{m}$ )かつ露光入射角 5 $^\circ$ で正面方向を十分拡散領域に含む広い拡散特性を有する光拡散フィルムを作製し、これを直交積層する事で目標を達成可能である事を示した。

以上の結論から、確立した 4 つの高分子構造の制御技術を組み合わせて活用する事で、様々な拡散反射特性の要求に即した光拡散フィルムの設計が可能である事を示した。開発した光拡散フィルムを応用した反射型液晶ディスプレイは実用化し、環境光を有効利用した屋外看板などへの応用製品も実現した。

## 5. 結論

本研究は、異方性光拡散フィルムの高分子構造を制御する事により、拡散光分布特性の設計の自由度を高め、反射型液晶ディスプレイに応用する事を目的とした。

従来の異方性光拡散フィルムは直線状で拡散角が小さいため、反射型液晶ディスプレイに適用するには複数枚を積層する必要があった。複数枚の光拡散フィルムを積層したディスプレイ構成はコストが高いと共に、拡散層が厚くなる事により偏光保持率の低下や画像のぼやけによる画質低下が生じる。このような課題を解決するために、まず初めに高分子層構造を例にとり、構造形成に必要な紫外線露光条件を見出すと共に、環境負荷の少ない新規組成の材料技術を確認した。次に、柱状構造形成による円形拡散発現、PET 被覆による薄膜化、2 段階紫外線露光工程導入による広拡散化、高分子構造の屈曲による広拡散化という 4 つの高分子構造制御技術を確認した。そして、これら微細な高分子構造の制御性を高める技術を組み合わせて応用する事により、各々要求性能が異なる屋外サイネージ、小型スマートウォッチ、タブレット端末用反射型液晶ディスプレイに適した拡散光分布を発現する光拡散フィルムを設計した。

本研究で得られた結論を以下に総括する。

第 2 章では、従来の研究で使われた組成物を再現し、高分子層構造形成に必要な紫外線露光条件の検討や見直しを行った結果を述べた。検証実験の結果、試料作製時の搬送方向(X 軸方向)に対する塗膜への入射角が揃っている事が重要である事を見出し、ハの字遮光スリットを活用して棒状ランプから直接発せられる紫外線のみを取り出す手法を考案した。その際、照射する紫外線の照度が低い方が、拡散角度域が広がる傾向を示した。

次に、開発した紫外線露光方法を用い、環境調和性の観点からハロゲン系高屈折率モノマーの利用を避け、常温で液状の高屈折率モノマーである OPPA を中心とした新規材料組成の開発を進めた。低屈折率側の材料であるウレタンポリマーの分子設計(末端反応性基、分子量)、光開始剤の種類と添加量の選択、混合液の配合比の検討を行い、広い拡散角度域を発現する材料組成

を決定した。

更に、位相シフト干渉顕微鏡を用いる事により、作製した試料の高分子層構造断面の屈折率分布測定を試み、最大屈折率差は 0.0268 との値を得た。これは従来の組成物に関し報告されている 0.04 という数値と近い値であり、本測定手法が屈折率分布測定に有効である事を示すと共に、各材料がある程度混ざり合った状態で硬化している事を明らかにした。

第 3 章では、直線状の拡散分布に代わる円形拡散光分布の実現、低コスト・高精細に寄与する薄膜化、種々の用途への応用を可能とする 1 枚の光拡散フィルムでの広い拡散光分布を達成する事を目標とし、高分子構造を制御する 4 つの技術を確立した。

1 つ目は、柱状の高分子構造を形成する事による円形拡散パターンが発現である。棒状光源下にハの字遮光スリットを設置し、更にその下に配置する遮光スリットの間隔を狭くする事で、塗膜からスリットの間隔を見込む角  $\alpha$  を小さくしていくと、高分子構造は層状から板状、柱状へと変化し、拡散光分布は直線状から楕円形、円形となる現象を見出した。柱状構造を形成するには棒状光源の短軸方向、長軸方向共に平行性を高める事が重要であり、平行光露光機を用いると楕円率 (X 軸・Y 軸方向の半値角比) 1.00 の円形拡散を発現する事が可能となった。

2 つ目は、重合反応促進による薄膜化である。フィルム上部の厚い構造未形成領域は酸素阻害の影響を受けていると考え、その影響を低減するべく硬化前の塗膜表面に PET フィルムをラミネートし、フィルム越しに紫外線を露光する事で構造未形成領域のない光拡散フィルムを実現した。

3 つ目は、2 段階紫外線露光工程の導入による拡散光分布の拡大である。空気曝露下で露光する際の紫外線照度が低い程、構造未形成領域が厚くなる。これを利用して 2 段階で紫外線を露光する方法を考案し、フィルム内部の厚み方向の上下に形成する高分子構造の種類や傾斜角の組み合わせを独立して選択する事で、円形の拡散光分布を拡大するだけでなく、直線状拡散と円形拡散を組み合わせた特殊な拡散光分布も発現可能である事を示した。

4 つ目は、高分子構造の屈曲による拡散光分布の拡大である。高分子構造を形成する混合液への紫外線吸収剤微量添加により、フィルム内部で紫外線を吸収して強度を下げると、高分子構

造が屈曲する現象を見出した。屈曲構造形成機構に関しては、微小領域内で硬化した OPPA (高屈折率材料) と未硬化のウレタンポリマー (低屈折率材料) との界面が何度も形成され、微小な屈折が連続的に起きる事で構造が屈曲するとの形成モデルで考察した。

第 4 章では、前章で確立した①柱状構造形成による円形拡散の発現、②PET 被覆による薄膜化、③2 段階紫外線露光工程の導入による拡散光分布の拡大、④内部吸収を利用した屈曲構造形成による拡散光分布の拡大という 4 つの高分子構造制御技術を組み合わせて活用する事で、反射型液晶ディスプレイの用途によって異なる拡散反射特性の要求を満たす光拡散フィルムの開発を進めた。

屋外サイネージ用途には広視野角と広い外光入射角度範囲が要求される。本要求を満たすために、2 段階紫外線露光 (③) と構造屈曲 (④) という 2 つの拡散光分布拡大技術を併用した。下側に屈曲した傾斜柱状構造、上側に垂直な柱状構造、いわば 3 段階で傾斜角が変化した柱状構造を有する 200 $\mu\text{m}$  の光拡散フィルムを用いる事で、高分子構造を有する光拡散フィルムの中で最も視野角が広く、広い環境光の入射角変化に対応可能な拡散反射特性が得られる事を示した。

スマートウォッチのような小型ウェアラブル用途は、利用者自身が環境光入射角をある程度調整可能であるため、拡散反射光分布は比較的狭くて良い。素子の厚みやディスプレイの明るさが重視されるため、極角  $\theta=30^\circ$  という特定の環境光入射を想定し、 $0\sim-30^\circ$  方向への輝度の高さと分布の均一性の両立を、②PET 被覆による薄膜化技術を導入して最適化した。その結果、露光入射角  $15^\circ$  で作製した、傾斜柱状構造を有する光拡散フィルムが最も有効である事を示した。

ディスプレイを面内で回転して、縦型・横型表示の両方で使用するタブレット端末用途では、方位角  $\varphi=0, 90, 180, 270^\circ$  の環境光入射 ( $\theta=30^\circ$ ) に対し、同等の拡散反射光分布を実現しなければならない。しかし、広い拡散反射特性を発現する光拡散フィルムを用いても、柱状構造の傾斜面に直交する方向からの環境光入射に対しては、対応困難であるとの実験結果が得られた。そこで、②PET 被覆による薄膜化と④構造屈曲の 2 つの技術を組み合わせ、薄膜でも正面を拡散領域に含みつつ、広い拡散光分布を持つ光拡散フィルムを作製し、これを直交して積層する事により目

標を達成した。

以上の検討により、4 つの高分子構造制御技術を組み合わせて応用し、屋外サイネージ、スマートウォッチ、タブレット端末という 3 種類の用途の異なる反射型液晶ディスプレイに適した光拡散フィルムを設計した。そして実際に、スマートウォッチ用途は当初の目的通り反射型液晶ディスプレイへの搭載・製品化を実現し、屋外サイネージ用途は駅名標等の屋外看板用途へと形を変え、駅やバス停等、様々な場所で用いられるに至った。

次に、本研究成果の今後の応用展開について述べる。本研究において反射型液晶ディスプレイの用途対象とした 3 種類以外にも、透過型液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイのような高輝度・高コントラスト・高視野角ではなくとも、消費電力の低さと屋外視認性の高さが好まれる用途は存在すると考える。

そのような用途の例として、自動車ナンバープレートのデジタル化を挙げる事ができる。電子ディスプレイによるナンバープレートはデジタルナンバープレートと呼ばれ、自動車の前と後の比較的低い位置に設置される。環境光は主に太陽光や自動車のライトとなり、前後を走る自動車の運転手等が視認者として想定される。屋外看板と同様に屋外視認性の高さが必要とされる用途であるが、設置位置が固定されている屋外看板用途よりも更に外光入射角度は多様であり、常に屋外環境に晒される事も想定されるため過酷な使用環境となる。最適な拡散反射特性の設計と共に、耐久性・耐光性をより向上させたディスプレイ構成と樹脂混合物の開発が不可欠となる。また、エレクトロウェットングディスプレイ等のように拡散反射光の制御を鏡面ミラー電極と光拡散フィルムが担う、液晶以外の反射型ディスプレイ方式への応用も有用である。

第 1 章の冒頭でも述べた通り、光拡散という現象の利用は、反射型液晶ディスプレイ用途に留まるものではない。第 2 章で改良した直線状の拡散光分布を発現する層状構造形成技術、及び第 3 章で確立した 4 つの高分子構造制御技術を組み合わせる事で、光拡散フィルムとしての用途は更に拡大すると考えている。実際に、本研究と並行して反射型液晶ディスプレイ以外の用途にも応用の検討を進めて来た。建材用の視界制御フィルム、特定の角度範囲に対して高輝度な表示



を実現するフロントプロジェクションスクリーン，透過型液晶ディスプレイパネルを 2 枚積層してコントラストを向上させるデュアルセル液晶ディスプレイにおいて，画素間隔の干渉によって生じるモアレの解消，透明スクリーンの直進透過光対策フィルム等は製品化を実現している。

これら以外にも，応用は拡大すると考えている。例として，端部で点灯させた LED 光源から発せられる光の導光，透過型液晶ディスプレイ用バックライトの配光分布調整，赤外線センサー，空中像ディスプレイ等が挙げられる。これら新たな用途に対しても，光拡散フィルムによる拡散光制御技術が，課題解決に貢献していくと考える。

## 謝辞

本研究は、2008年10月から2011年9月まで東北大学 大学院工学研究科 電子工学専攻 旧内田研究室に研究生として在籍した間に開始し、同専攻 藤掛・石鍋研究室との共同研究期間を経て、2019年10月より同専攻博士後期課程に在籍した間の研究成果をまとめたものです。

本論文の執筆にあたり、終始懇切なるご指導とご助言を賜りました、東北大学大学院工学研究科 藤掛英夫教授に、深謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、細部にわたる有益なご教示を賜りました、東北大学大学院工学研究科通信工学専攻 山田博仁教授、東北大学大学院工学研究科通信工学専攻 陳強教授、東北大学大学院工学研究科電子工学専攻 石鍋 隆宏准教授に、深謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、研究生として在籍中、有益なご討論・ご助言を賜りました東北大学大学院工学研究科 内田龍男前教授、鈴木芳人前特任教授、鹿野満前特任教授、川上徹前客員准教授、関家一雄前客員准教授、西澤真裕前客員准教授、篠井むつみ氏に深謝の意を表します。

筆者が所属するリンテック株式会社において、本研究を遂行するにあたり、有益なご討論・ご助言を賜ると共に、本研究テーマを手掛ける機会を戴きました、オプティカル材事業部門長 所司悟氏、貴重な議論とアドバイスと戴きました、研究所 企画部 開発企画室長 大類知生氏、共に多くの議論と実験を重ねた荒井隆行氏、片桐麦氏、富岡健太氏、倉本達己氏、福島裕貴氏に深く感謝いたします。

本研究の成果の実用化にご協力戴くと共に、通常業務との両立にも応援を戴きました、リンテック株式会社 研究所 製品研究部 光機能材料研究室、アドバンストマテリアルズ事業部、オプティカル材事業部、産業工材事業部、吾妻工場、新宮事業所、知的財産部、海外各支店等のすべての関係者の方々に、深く感謝いたします。

それ以外にも多くの方々からのご指導・ご協力を戴く事によって、論文としてまとめる事ができまし

た。関係頂いたすべての方々に心より感謝申し上げます。

最後に私事ながら、いつも傍で支えてくれている妻 宏美と、元気をくれる 3 人の子供達、妻と筆者の両親に心から感謝いたします。

草間 健太郎

## 参考文献

- [1] 工藤 恵栄, “光物性基礎”, オーム社, 1996.
- [2] 川副 博司, “材料の透明性とは”, まてりあ, 第 39 巻, 第 2 号, pp. 114-118, 2000.
- [3] 石井 克夫, “装飾用エッチングガラス”, 表面技術, 44 巻, 3 号, pp. 214-216, 1993.
- [4] 馬淵 宏司, 後藤 陽一郎, “線状照明装置並びにこれを用いた面状照明装置”, 特開 2004-165124.
- [5] 本田 誠, “投射型ディスプレイ用スクリーン”, テレビジョン学会誌, Vol. 45, No. 2, pp. 180-182, 1991.
- [6] 坂尻 浩一, 増子 史織, 金子 拓馬, 増田 治加, 藤村 忠正, 渡辺 順次, 戸木田 雅利, “ナノダイヤモンドを用いた透明スクリーン”, 日本画像学会誌, 第 53 巻, 第 5 号, pp. 426-429, 2014.
- [7] 渡辺 順次, 坂尻 浩一, 八牧 孝介, 西村 涼, 松尾 彰, “透明スクリーン用フィルムおよびその製造方法ならびにそれを備えた透明スクリーン”, WO2015/159829.
- [8] カラントル カリル, “液晶ディスプレイ用バックライト技術”, CMC 出版, 2006.
- [9] カラントル カリル, “LED バックライティング技術”, CMC 出版, 2010.
- [10] 鈴木 八十二, “液晶ディスプレイのできるまで”, 日刊工業新聞社, 2005.
- [11] 張 柱烈, 竹厚 流, “光拡散性粘着シート、偏光板及び液晶表示パネル”, 特許第 582130 号.
- [12] C. C. Li, A. Lesuffleur, J. F. Oudard and T. Ishikawa, “Wide-Viewing-Angle Anti-Reflection and Anti-Glare Surface Treatment on the Cover Glass for Auto-Interior Applications”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 49, Issue 1, pp. 1336-1338, 2018.
- [13] 土本 修平, “IT 社会への道と、情報の窓を担うディスプレイ”, シャープ技報, 第 80 号, pp. 5-10, 2001.
- [14] 中田 行彦, “日本はなぜ液晶ディスプレイで韓国、台湾に追い抜かれたのか”, イノベーション

- ン・マネジメント, No. 5, pp. 142-157, 2007.
- [15] 藤掛 英夫, “電子ディスプレイ技術の最新動向と発展性”, 映像情報メディア学会誌, Vol. 69, No. 8, pp. 804-806, 2015.
- [16] “フィクションで描かれた ICT 社会の未来像”, 平成 27 年度版 情報通信白書, 2015.
- [17] T. Hirose, et. Al., “Performance Features of a 42in-Diagonal Color Plasma Display”, SID Symposium Digest of Technical Papers, pp. 279-282, 1996.
- [18] N. Awaji, T. Kosaka, K. Betsuji, F. Namiki, K. Irie, T. Shinoda, “Improvement of Contrast Ratio in Bright-Ambient Color ACPDP with High Resolution”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 29, Issue 1, pp. 644-647, 1998.
- [19] T. Oguchi, E. Yamaguchi, K. Sasaki, K. Suzuki, S. Uzawa and K. Hatanaka, “A 36-inch Surface-
- [20] K. Yamamoto, T. Oguchi, K. Sasaki, I. Nomura, S. Uzawa, K. Hatanaka, “Fabrication and characterization of surface-conduction electron emitters for SED”, Journal of the Society for Information Display, Vol. 14, Issue 1, pp. 73-79, 2006.
- [21] E. Nakamura, H. Kawai, N. Kanae and H. Yamamoto, “Development of Electrophoretic Display Using Microstructure Suspension”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 29, Issue 1, pp. 1014-1017, 1998.
- [22] A. Henzen, J. Kamer, T. Nakamura, T. Tsuji, M. Yasui, M. Pitt, G. Duthaler, K. Amundson, H. Gates and R. Zehner, “Development of active-matrix electronic-ink displays for handheld device”, Journal of the Society for Information Display, Vol. 12, Issue 1, pp. 17-22, 2004.
- [23] T. Yashiro, S. Hirano, Y. Najjoh, Y. Okada, K. Tsuji, M. Abe, A. Murakami, H. Takahashi, K. Fujimura and H. Kondoh, “Novel Design for Color electrochromic Display”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 42, Issue 1, pp. 42-45, 2011.
- [24] 平野 成伸, 内城 禎久, 岡田 吉智, 辻 和明, 金 碩燦, 匂坂 俊也, 高橋 裕幸, 藤村 浩, 八代 徹, “新規フルカラー電子ペーパー表示技術の開発”, Ricoh Technical Report, No. 38,

pp 22-29, 2012.

- [25] B. J. Feenstra, R. Hayes, I. Camps, M. Hage, M. Johnson, T. R. Carnes, L. Schlangen, A. R. Franklin, A. S. Valdes, R. A. Ford, "A video-speed reflective display based on electrowetting: principle and properties", *Journal of the Society for Information Display*, Vol. 12, Issue 3, pp. 293-299, 2004.
- [26] K. Blankenbach, M. Jentsch, J. Rawert, D. Jerosch, A. Bitman and F. Bartels, "Sunlight Readable Bistable Electrowetting Displays for Indicators and Billboards", *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Vol. 42, Issue 1, pp. 1527-1530, 2011.
- [27] B. J. Feenstra, I. Schram, M. Evans, P. Vermeulen, C. Cometti, M. V. Weert, M. Ferket, R. Massard, J. Mans and T. Sakai, "Large Size full-collor eReader Displays Based on Electrowetting", *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Vol. 48, Issue 1, pp. 480-483, 2010.
- [28] S. J. Phenix, "Display Technology Trends in Digital Signage Displays", *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Vol. 48, Issue 1, pp. 608-611, 2017.
- [29] H. K. Chung, H. D. Kim, B. Kristal, "AMOLED Technology for Mobile Displays", *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Vol. 37, Issue 1, pp. 1447-1450, 2006.
- [30] C. C. Chen, M. T. Lee, S. M. Shen, Z. X. Weng, J. J. Fu and Y. H. Lin, "Novel approaches to realize high-resolution AMOLED display", *Journal of the Society for Information Display*, Vol. 23, issue 6, pp. 240-245, 2015.
- [31] H. J. Shin, K. M. Park, S. Takasugi, S. H. Choi, Y. S. Jeong, H. D. Choi, I. J. Kim, H. S. Kim, H. W. Lee and C. H. Oh, "Advanced OLED Technologies for Large-Size Semi-Flexible TVs", *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Vol. 47, Issue 1, pp. 609-612, 2016.
- [32] 富士カメラ総研, "2020 ディスプレイ関連市場の現状と将来展望", 2020.
- [33] S. Nakamitsu, H. Ito, T. Suzuki, M. Nishide, K. Imaizumi, K. Yamanoguchi, F. Rahadian, K. Aoki, S. Matsuda and R. Yokoyama, "High PPI Micro LED Display for Small and Medium Size", *SID*

- Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 50, Issue 1, pp. 137-140, 2019.
- [34] F. Gou, E. L. Hsiang, G. Tan, Y. F. Lan, C. Y. Tsai, S. T. Wu, “High performance color-converted micro-LED displays”, *Journal of the Society for Information Display*, Vol. 27, issue 4, pp. 199-206, 2019.
- [35] X. Zhang, L. Qi, W. C. Chong, P. Li, C. W. Tang and K. M. Lau, “Active matrix monolithic micro-LED full-color display”, *Journal of the Society for Information Display*, Special section paper, pp. 1-10, 2020.
- [36] 外務省, "我々の世界を変革する:持続可能な開発のための 2030 アジェンダ(仮訳)", 2015.
- [37] J. Corbett and S. Mellouli, “Winning the SDG battle in cities: how an integrated information ecosystem can contribute to the achievement of the 2030 sustainable development goals”, *Info Systems Journal*, Vol. 27, pp. 427-461, 2017.
- [38] 増原 直樹, 岩見 麻子, 松井 孝典, “地域における SDGs 達成に向けた取組みと課題:先進地域における目標・指標設定の傾向”, *環境情報科学, 学術研究論文集*, Vol. 33, pp. 43-48. 2019.
- [39] E. Langendijk, R. Muijs, and W. Beek, “Contrast gain and power savings using local dimming backlights”, *Journal of the Society for Information Display*, Vol. 16, No. 12, pp. 1237-1242, 2008.
- [40] H. F. Chen, T. H. Ha, J. H. Sung, H. R. Kim and B. H. Han, “Evaluation of LCD local-dimming-backlight system”, *Journal of the Society for Information Display*, Vol. 18, No. 1, pp. 57-65, 2010.
- [41] S. Wen, “Color Gamut and Power Consumption of a RGBW LCD using RGB LED Backlight”, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, pp. 1216-1219, 2009.
- [42] M. C. Kao, H. L. Hsieh, and H. T. Lin, “Dynamic Backlight Control Method for RGBW LCD”, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, pp. 1296-1299 2011.
- [43] H. Jeong, M. Mativenga, S. G. Lee, Y. M. Ha, and J. Jang, “Design of a low-power-consumption a-IGZO TFT-based Vcom driver circuit with long-term reliability”, *Journal of the Society for*

- Information Display, Vol. 19, No. 11, pp. 825-832, 2011.
- [44] T. Nishijima, S. Yoneda, T. Ohmaru, M. Endo, H. Denbo, M. Fujita, H. Kobayashi, K. Ohshima, Y. Shionori, K. Kato, Y. Maehashi, J. Koyama, and S. Yamazaki, “Low-power Display System Driven by Utilizing Technique Using Crystalline IGZO Transistor”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 43, Issue 1, pp. 583-586, 2012.
- [45] 上田 直樹, 小川 康行, 内田 誠一, 岡田 訓明, 織田 明博, 加藤 純男, 山本 薫, 山本 圭一, 松尾 拓哉, 川森 秀次, “酸化物半導体 (InGaZnO) 技術の進化”, シャープ技報, 第 108 号, pp. 21-25, 2015.
- [46] 内田 龍男, “カラー反射型液晶ディスプレイ技術”, CMC 出版, 1999.
- [47] 旺文社, “2020 年度 全国の高等学校における ICT 活用実態調査”, 2020.
- [48] Y. Y. Fan, H. C. Chiang, T. Y. Ho, Y. M. Chen, Y. C. Hung, I. J. Lin, C. R. Sheu, C. W. Wu, D. J. Chen, J. Y. Wang, B. C. Chang and K. H. Liu, “A Single-Cell-Gap Transflective LCD”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 35, Issue 1, pp. 647-649, 2004.
- [49] T. Sasaki, H. Hokai, J. Hashimoto, M. Ni, M. Otsubo, T. Sato, S. Shimada and K. Minoura, “A Novel Transflective 31.5-inch IGZO-TFT LCD with a Twisted-VA Mode”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 51, Issue 1, pp. 882-884, 2020.
- [50] 川居 秀幸, “電気泳動ディスプレイ”, 映像情報メディア学会誌, Vol. 59, No.9, pp. 1262-1265, 2005.
- [51] S. J. Telfer and M. D. McCreary, “A Full-Color Electrophoretic Display”, SID 2016 Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 47, Issue 1, pp. 574-577, 2016.
- [52] G. Duthaler, J. Au, M. Davis, H. Gates, B. Hone, A. Knaian, E. Pratt, K. Suzuki, S. Yoshida, M. Ueda and T. Nakamura, “Active-Matrix Color Displays Using Electrophoretic Ink and Color Filters”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 33, Issue 1, pp. 1374-1377, 2002.
- [53] 関 秀廣, 内田 龍男, “反射型液晶ディスプレイの展望”, The Institute of Image Information



- and Television Engineers, IDY99-200, pp. 31-36, 1999.
- [54] A. Bitman, F. Bartels, J. Rawert and K. Blankenbach, “Production Considerations for Bistable Droplet Driven Electrowetting Displays”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 43, Issue 1, pp. 846-849, 2012.
- [55] B. Gally, A. Lewis, K. Aflatooni, W. Cummings, S. Ganti, M. Todorovich and R. V. Lier, “A 5.7” Color Mirasol® XGA Display for High Performance Applications”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 42, Issue 1, pp. 36-39, 2011.
- [56] Qualcomm MEMS technologies, “Competitive Display Technology – White Paper –”, 2009.
- [57] J. Ma, B. Hong, J. Hong and T. Chang, “Enhancing Interferometric Display Color View Angle Performance Using a Fiber Array Film”, SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 46, Issue 1, pp. 469-471, 2015.
- [58] 蔭山 芳明, “カラー電子ペーパーの現状と将来 『コレステリック液晶方式電子ペーパー』”, 日本印刷学会誌, 第44巻, 第5号, pp. 27-30, 2007.
- [59] N. Sugiura, K. Ohgiichi and T. Uchida, AM-LCD '94 Digest, p. 92, 1994.
- [60] N. Sugiura and T. Uchida : AM-LCD 95 digest, p. 153, 1995.
- [61] 杉浦 規夫, 清水 雅宏, 内田 龍男, 関 秀廣, “理想的な反射特性を有する反射型 LCD の電気光学特性に及ぼす反射板表面の凹凸の影響”, 電子情報通信学会総合大会講演論文集 エレクトロニクス(2), p. 89, 1996.
- [62] 杉浦 規夫, 内田 龍男, “最適化した反射板を用いた反射型フルカラー液晶ディスプレイの設計”, The Institute of Image Information and Television Engineers, IDY97-26, pp. 53-58, 1997.
- [63] T. Uchida, T. Nakayama, T. Miyashita, S. Suzuki and T. Ishinabe, Proc., Asia Display 95, p. 599, 1995.
- [64] 石鍋 隆宏, 中山 貴徳, 鈴木 信, 内田 龍男, “反射型フルカラー液晶ディスプレイを目指した高解像度・広視野角・高速応答セル(R-OCB セル)”, The Institute of Image Information and

- Television Engineers, IDY96-74, pp. 125-130, 1996.
- [65] T. Ishinabe, T. Miyashita and T. Uchida, "Improvement of diffusing property for reflective liquid display using R-OCB cell", SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 30, Issue 1, pp. 698-701, 1999.
- [66] H. Takemoto, H. Takahashi, Y. Nishida, T. Kawakami, T. Miyashita and T. Uchida, "Front scattering film with optimized scattering property for reflective LCD", SID Conference Record of the International Display Research Conference, pp. 104-107, 2000.
- [67] 武本 博之, 西田 義行, 高橋 啓司, 川上 徹, 宮下 哲哉, 内田 龍男, "スピノードル分解を利用した反射型 LCD 用前方散乱フィルムの開発", The Institute of Image Information and Television Engineers, IDY2001-30, pp. 49-54. pp. 125-130, 2001.
- [68] 石鍋 隆宏, 宮下 哲哉, 内田 龍男, "ECB および OCB モードを用いた反射型フルカラー液晶ディスプレイ", The Institute of Image Information and Television Engineers, IPU97-76, IDY97-216, pp. 59-64, 1996.
- [69] 石鍋 隆宏, 内田 龍男, 鈴木 信, "高輝度反射型フルカラー液晶ディスプレイ(R-OCB セル)の光学特性", テレビジョン学会年次大会, 5-5, pp. 67-68, 1996.
- [70] T. Ishinabe, T. Miyashita and T. Uchida, "A bright and viewing angle controlled reflective color LCD using diffusing area control film", SID Conference Record of the International Display Research Conference, pp. 301-304, 2002.
- [71] T. Ishinabe, T. Nakayama, T. Miyashita and T. Uchida, "Design of Light Diffusing Film for Full-Color Reflective Liquid Crystal Display with High Contrast and Wide Viewing Angle", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No. 9R, pp. 6152-6157, 2004.
- [72] K. Maeda, S. Ishizuka, T. Tsujino, H. Yamamoto and A. Takigawa, "Optical performance of angle dependent light control glass", Proc., SPIE 1536, pp. 138-148, 1991.
- [73] T. Okita, K. Kawamura, T. Ohono, M. Ueda, S. Kitayama and S. Hozumi, "A Polymer Film That

- Controls Light Transmission -LUMISTY-“, Sumitomo Kagaku Tech. Rep., pp. 37-48, 1991.
- [74] M. Honda, S. Hozumi and S. Kitayama, “A Novel Polymer Film that Controls Light Transmission”, 3rd Proceedings of the Pacific Polymer Conference, pp. 159-169, 1993.
- [75] T. Uematsu, S. Maesono, A. Watanabe and Y. Yamaguchi, “Angular Dependence in the Transmittance from Self-Organized Striped Pattern of Refractive Indices in Photopolymer”, Journal of Polymer Science, Vol. 40, pp. 216-225, 2002.
- [76] T. Uematsu, A. Watanabe and Y. Yamaguchi, “Self-Organization of Striped Pattern of Reflective Indices in Photopolymer Film”, Japanese of Polymer Science, Vol. 42, pp. 3351-3358, 2004.
- [77] 猪俣 賢治, “紫外線硬化装置とその応用”, 色材, Vol. 53(9), pp. 530-536, 1980.
- [78] 内田 龍男, 室 誠治, 渡辺 康弘, 康乗 幸雄, “プロジェクションスクリーン用光制御膜積層体、その製造方法、及びプロジェクションスクリーン”, 特許第 4968728 号, 2012.
- [79] 野々村 誠. “イオンクロマトグラフィーによる排ガス中の大気汚染物質分析方法の開発”, 分析化学, Vol. 65, No.11, pp. 625-635, 2016.
- [80] 山岡 亞夫, “光応用技術・材料辞典”, 日本工業出版, pp. 144-145, 2006.
- [81] 富田 純一, “高屈折率メガネレンズ材料の製品開発と競争優位—三井化学「MR-6」—, 赤門マネジメント・レビュー, 4 卷 8 号, pp. 399-415, 2005.
- [82] 山崎 聡, “ポリウレタンの製造およびその原材料の特徴ならびにそれらの最近の進捗”, ネットワークポリマー論文集, Vol. 39, No. 1, pp. 10-19, 2018.
- [83] 加藤 信子, 原田 美奈子, “ポリウレタンの分析”, 日本接着学会誌, Vol. 40, No. 6, pp. 234-240, 2004.
- [84] 杉村 季明, 箕浦 有二, “ラジカル重合の開始剤について”, 有機合成化学, Vol. 24, No. 5, pp. 373-390, 1966.
- [85] 大和 真樹, “光重合開始剤の現状と課題”, 日本印刷学会誌, Vol. 40, No. 3, pp. 168-175, 2003.

- [86] 山岡 亞夫, “増感剤”, 色材, Vol. 66, No. 2, pp. 104-115, 1993,
- [87] 倉 久稔, “色材を含有する光硬化材料用光重合開始剤”, 色材協会誌, Vol. 82, No. 4, pp. 151-159, 2009.
- [88] Desobry V, Dietliker K, Husler R, Rutsch W and Loliger H, *Polymers Paint Colour Journal*, 178, pp. 913, 1988.
- [89] H. Fischer, R. Baer, R. Hany, I. Verhoolen, and M. Walbiner, “2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone: photochemistry and free radical photofragmentation”, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, pp. 787-798, 1990.
- [90] 佐内 康之, “光重合により得られるアクリルポリマーの末端構造”, 東亜合成グループ研究年報, No. 24, pp. 3-12, 2021.
- [91] J. Chen, J. Endo, Y. Niino, H. Fujita, “Phase shifting interference microscopy using a Fresnel’s biprism”, *Proc. of SPIE*, Vol. 4116, pp. 158-161, 2001.
- [92] J. Endo, J. Chen, D. Kobayashi, Y. Wada and H. Fujita, “Transmission laser microscope using the phase-shifting technique and its application to measurement of optical wavelength”, *Applied Optics OT*, Vol. 41, pp. 1308-1314, 2002.
- [93] 山田 雄一, 陳 軍, 遠藤 潤二, “位相シフト透過型干渉顕微鏡とその誤差解析”, 東京工芸大学工学部紀要, Vol. 26, No. 1, pp. 113-117, 2003.
- [94] Souichiro Seo, Masahiro Nishizawa, Yosei Shibata, Takahiro Ishinabe and Hideo Fujikake, “Proposal of Novel Optical Model for Light-Diffusing Film Having Alternating Polymer Layers with Different Refractive Indices”, *IEICE Trans. Electron.*, vol. E100-C, No.11, pp. 1047-1051, 2017.
- [95] Y. Sekiguti, S. Seo, Y. Shibata, T. Ishinabe and H. Fujikake, “Rigorous coupled-wave analysis of an optical scattering property of a light diffusing film including alternate polymer layer structure”, in *joint Meeting of Emissive/Non-emissive displays*, pp. 26-27, 2017.

- [96] Y. Sekiguti, T. Ishinabe, S. Seo, Y. shibata and H. Fujikake, "Diffraction mechanism of a light-diffusing film with an alternate-polymer-layer structure", *Appl. Opt.* 56, pp. 9564-9572, 2017.
- [97] 松田 僚三, 山口 義之, "4. 露光装置の要素技術", 光技術情報誌「ライトエッジ」, No. 23, 2001.
- [98] 岸 直行, "放射線硬化塗料(下)", 金属表面技術, Vol. 28, No.4, pp. 196-201, 1977.
- [99] 山田 文一郎, "歯科材料モノマーの重合—酸素の影響", 山本貴金属地金株式会社, 科学技術レポート, Vol. 5, pp. 2-26, 2011.
- [100] 山下 宏, "紫外線硬化塗料の特性と応用", 日本印刷学会誌, Vol. 28, No.3, pp. 200-214, 1991.
- [101] S. C. Ligon, B. Husar, H. Wutzel, R. Holman and R. Liska, "Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization", *Chemical Reviews* 2014, Vol. 114, No. 1, pp. 557-589.
- [102] 森本 順次, 李 相鎮, 渡辺 康弘, "光制御膜の製造方法", 特開 2006-323379.
- [103] 李 正中, "光学薄膜と成膜技術", アグネ技術センター, pp. 205-246, 2002.
- [104] 石黒 浩三, 池田 英生, 横田 英嗣, "光学薄膜／藤原史郎編", 共立出版, 光学技術シリーズ, 第2版, 1986.

## 本論文に関する研究発表等

### 1. 学術論文

- [1] B. Katagiri, K. Kusama, T. Orui, S. Shoshi, “Ellipsoidal Light Diffusing Film by Controlling Collimation Angle of UV Irradiation”, RadTech Japan News Letter International Edition, Vol. 13, pp. 10-13, 2014.
- [2] T. Ishinabe, K. Kusama, S. Shoshi, and H. Fujikake, “Wide Color-Gamut Reflective Color LCDs using Double-Layered Light Directional Diffusion Film”, ITE Transactions on Media Technology and Applications, Vol.4-1, pp. 34-40, 2016.
- [3] K. Kusama, T. Ishinabe, B. Katagiri, T. Orui, S. Shoshi, and H. Fujikake, “Double-layer anisotropic light diffusion films fabricated using a two-step UV curing technique”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, No. 4, 042601, 2016.
- [4] K. Kusama, T. Ishinabe, T. Orui and H. Fujikake, “Control of Internal Columnar Polymer Structure in Anisotropic Light Diffusing Film for Wide Viewing Angle Reflective Displays”, ITE Transactions on Media Technology and Applications, Vol. 7, No. 4, pp. 176-182, 2019.
- [5] K. Kusama, T. Ishinabe, B. Katagiri and H. Fujikake, “Design of Anisotropic Light-diffusing Film for Rotational Use of Reflective Displays”, ITE Transactions on Media Technology and Applications, Vol. 9, No. 4, pp. 210-215, 2021.

### 2. 学会発表

- [1] 西澤 真裕, 草間 健太郎, 関家 一雄, 篠井 むつみ, 川上 徹, 内田 龍男, “高分子ジブロック共重合体の高次構造に由来する光拡散特性とその制御”, 日本化学会第 91 春季年会, 2011.
- [2] M. Nishizawa, K. Kusama, K. Sekiya, B. Katagiri, T. Kawakami, T. Uchida, “Investigation of

- Novel Diffuser Films for 2D Light-Distribution Control”, IDW’11, Proceedings, 2011.
- [3] T. Ishinabe, H. Fujikake, K. Kusama and S. Shoshi, “Wide- Color-Gamut and Wide-Viewing-Angle Color Reflective LCD with Novel Anisotropic Diffusion Layer”, SID International Symposium Digest of Technical Papers, Vol.44-1, pp. 350-353, 2013.
- [4] K. Kusama, B. Katagiri, T. Orui and S. Shoshi, “Light- Diffusing Films Using Two-step UV Irradiation for Various Displays”, SID International Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 44, No. 3, pp. 1177-1180, 2013.
- [5] 西澤 真裕, 草間 健太郎, 関家 一雄, 片桐 麦, 川上 徹, 内田 龍男, “2 次元方向に拡散光分布をコントロールする光拡散フィルム”, ディスプレイ材料・製造技術シンポジウム, 2013.
- [6] B. Katagiri, K. Kusama, T. Orui and S. Shoshi, “Ellipsoidal Light Diffusing Film by Controlling Collimation Angle of UV Irradiation”, IDW’13, Proceedings, pp. 529-532, 2013.
- [7] 草間 健太郎, “異種材料間の特異的な構造形成とその界面によって実現する光拡散フィルムの基礎と応用”, 高分子学会 高分子表面研究会, 2014.
- [8] K. Kusama and B. Katagiri, “Novel Light-diffusing Films with an Internal Refractive-index Distribution Structure”, ODF’14, Technical Digest, pp. 67-68, 2014.
- [9] B. Katagiri, K. Kusama, T. Orui and S. Shoshi, “Ellipsoidal Light Diffusing Film with Narrow Louver Micro Structure of Refractive Index”, SID International Symposium Digest of Technical Papers, pp. 1424-1427, 2014.
- [10] B. Katagiri, K. Kusama, T. Orui and S. Shoshi, “Square Light-Diffusing Film by Collimated UV Light and a Cross Shaped Light Diffuser”, IDW’14, Proceedings, pp. 385-388, 2014.
- [11] K. Kusama, T. Ishinabe, B. Katagiri, T. Orui, S. Shoshi and H. Fujikake, “Design of Light Diffusion Film with Bent Structure for Reflective Displays”, SID International Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 46, No. 1, pp. 1629-1632, 2015.
- [12] 草間 健太郎, 石鍋 隆宏, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, ” ベント構造導入

による反射型ディスプレイ用光拡散フィルムの設計”, 映像情報メディア学会 情報ディスプレイ研究会, 2015.

[13] B. Long, D. Yoon, W. Li, K. Kusama, Z. Zhang, Q. Ma, R. Han, J. Yu, M. Chen, “Stereoscopic Cluster Based on Dual-layer Display”, SID International Symposium Digest of Technical Papers, pp. 1346-1349, 2018.

[14] 草間 健太郎, 石鍋 隆宏, 片桐 麦, 倉本 達己, 藤掛 英夫, “屈折率分布型光拡散フィルムにおける相分離構造の屈曲制御”, 第 69 回高分子学会年次大会, Polymer Preprints, Japan Vol. 69, No. 1, 2020.

[15] K. Kusama, T. Ishinabe, B. Katagiri, T. Kuramoto, T. Arai and H. Fujikake, “Anisotropic Light Diffusing Film with Wide Diffusion Range for Rotational Use of Reflective Display”, ICDT2020, 14-1, 2020.

### 3. 受賞

[1] 映像情報メディア学会, 第 42 回・平成 26 年度技術振興賞, 進歩開発賞(研究開発部門), “高輝度化・高色域化・低消費電力化を実現する反射型液晶ディスプレイの開発, 2014.

### 4. 登録特許

(日本)

[1] 草間 健太郎, 大類 知生, 富岡 健太, 所司 悟, “光拡散フィルムの製造方法および光拡散フィルム”, 特許第 5324728 号.

[2] 草間 健太郎, 大類 知生, 渡邊 卓三, 内田 龍男, “プロジェクションスクリーン”, 特許第 5366085 号.

[3] 草間 健太郎, 大類 知生, 小澤 祐樹, 内田 龍男, “透明体貼付用スクリーン”, 特許第 5366086 号.



- [4] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルム”, 特許第 5758056 号.
- [5] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用および光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 5855791 号.
- [6] 西澤 真裕, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 5883629 号.
- [7] 西澤 真裕, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 5883630 号.
- [8] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “異方性光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 5912766 号.
- [9] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “異方性光拡散フィルム”, 特許第 5912767 号.
- [10] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, “光拡散フィルム”, 特許第 5914751 号.
- [11] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用および光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 5914752 号.
- [12] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム用組成物および異方性光拡散フィルム”, 特許第 5926941 号.
- [13] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用組成物および光拡散フィルム”, 特許第 5927340 号.
- [14] 片桐 麦, 所司 悟, 草間 健太郎, 大類 知生, “外光利用表示体”, 特許第 5927349 号.
- [15] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 5960979 号.
- [16] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム用組成物および異方性光拡散フィルム”, 特許第 5996183 号.
- [17] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 5999992 号.
- [18] 大類 知生, 草間 健太郎, 富岡 健太, 片桐 麦 “光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 6016470 号.
- [19] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルムの製造方法および光拡散フィルム”,

特許第 6037822 号.

[20] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 6047009 号.

[21] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 6047010 号.

[22] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 6063794 号.

[23] 大類 知生, 草間 健太郎, 富岡 健太, 片桐 麦 “光拡散フィルム”, 特許第 6126802 号.

[24] 草間 健太郎, 大類 知生, 富岡 健太, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム”, 特許第 6140081 号.

[25] 片桐 麦, 所司 悟, 草間 健太郎, 大類 知生, “半透過型表示体”, 特許第 6144170 号.

[26] 片桐 麦, 所司 悟, 大類 知生, 草間 健太郎, “反射型液晶表示装置”, 特許第 6227994 号.

[27] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム用樹脂組成物および異方性光拡散フィルム”, 特許第 6230670 号.

[28] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, 石鍋 隆宏, “ディスプレイ用光拡散フィルムおよびそれを用いた反射型表示装置”, 特許第 6250648 号.

[29] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, 石鍋 隆宏, “ディスプレイ用光拡散フィルムおよびそれを用いた表示装置”, 特許第 6307497 号.

[30] 片桐 麦, 所司 悟, 大類 知生, 草間 健太郎, “外光利用表示体”, 特許第 6309753 号.

[31] 草間 健太郎, 片桐 麦, 富岡 健太, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 6345259 号.

[32] 片桐 麦, 草間 健太郎, “積層体及び積層体の製造方法”, 特許第 6420425 号.

[33] 片桐 麦, 草間 健太郎, “積層体及び積層体の製造方法”, 特許第 6420426 号.

[34] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, 所司 悟, “多角形状光拡散フィルムおよび多角形状光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 6535158 号.

[35] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 6660753 号.

[36] 草間 健太郎, 片桐 麦, 富岡 健太, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, 特許第 6725590 号.

[37] 草間 健太郎, 片桐 麦. “プロジェクションスクリーン”, 特許第 6955884 号.

[38] 草間 健太郎, 片桐 麦. “プロジェクションスクリーン”, 特許第 6955885 号.

(米国)

[1] 草間 健太郎, 大類 知生, 富岡 健太, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム”, 9519086 号.

[2] 草間 健太郎, 大類 知生, 富岡 健太, 所司 悟, “光拡散フィルムの製造方法および光拡散フィルム”, 9523799 号.

[3] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用および光拡散フィルムの製造方法”, 9753191 号.

[4] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用組成物および光拡散フィルム”, 9632217 号.

[5] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, “光拡散フィルム”, 9869803 号.

[6] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用および光拡散フィルムの製造方法”, 9945990 号.

[7] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルム”, 10094958 号.

[8] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, 石鍋 隆宏, “ディスプレイ用光拡散フィルムおよびそれを用いた反射型表示装置”, 10185063 号.

[9] 草間 健太郎, 片桐 麦, 富岡 健太, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, 10222522 号.

[10] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, 石鍋 隆宏, “ディスプレイ用

光拡散フィルムおよびそれを用いた表示装置”, 10228498 号.

[11] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用および光拡散フィルムの製造方法”, 10288779 号.

[12] 草間 健太郎, 片桐 麦, “プロジェクションスクリーン”, 10310367 号.

[13] 草間 健太郎, 片桐 麦, “プロジェクションスクリーン”, 10310368 号.

[14] 草間 健太郎, 片桐 麦, 富岡 健太, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, 10545267 号.

(中国)

[1] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム用組成物および異方性光拡散フィルム”, ZL201110411100.X 号.

[2] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム用組成物および異方性光拡散フィルム”, ZL201110411190.2 号.

[3] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, ZL201110421343.1 号.

[4] 草間 健太郎, 大類 知生, 富岡 健太, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム”, ZL201280057188.2 号.

[5] 草間 健太郎, 大類 知生, 富岡 健太, 所司 悟, “光拡散フィルムの製造方法および光拡散フィルム”, ZL201280057503.1 号.

[6] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “異方性光拡散フィルム”, ZL201310104870.9 号.

[7] 大類 知生, 草間 健太郎, 富岡 健太, 片桐 麦 “光拡散フィルム”, ZL201310176678.0 号.

[8] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルムの製造方法”, ZL201310176772.6 号.

[9] 大類 知生, 草間 健太郎, 富岡 健太, 片桐 麦 “光拡散フィルムの製造方法”, ZL201310177451.8 号.

- [10] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルム”, ZL201380060078.6 号.
- [11] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用および光拡散フィルムの製造方法”, ZL201480018417.9 号.
- [12] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, “光拡散フィルム”, ZL201480018358.5 号.
- [13] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用および光拡散フィルムの製造方法”, ZL201480018408.X 号.
- [14] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用組成物および光拡散フィルム”, ZL201480019408.1 号.
- [15] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, 石鍋 隆宏, “ディスプレイ用光拡散フィルムおよびそれを用いた反射型表示装置”, ZL201480024445.1 号.
- [16] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, 石鍋 隆宏, “ディスプレイ用光拡散フィルムおよびそれを用いた表示装置”, ZL201480024476.7 号.
- [17] 片桐 麦, 所司 悟, 草間 健太郎, 大類 知生, “外光利用表示体”, ZL201480043524.7 号.
- [18] 草間 健太郎, 片桐 麦, 富岡 健太, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, ZL201480081876.1 号.
- [19] 草間 健太郎, 片桐 麦, “プロジェクションスクリーン”, ZL201810053800.8 号.

(韓国)

- [1] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, 10-1830176 号.
- [2] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム用組成物および異方性光拡散フィルム”, 10-1883939 号.
- [3] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム用組成物および異方性光拡散フィルム”, 10-1883940 号.

- [4] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, 10-1883941 号.
- [5] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “異方性光拡散フィルム”, 10-1964130 号.
- [6] 大類 知生, 草間 健太郎, 富岡 健太, 片桐 麦 “光拡散フィルムの製造方法”, 10-2000510 号.
- [7] 大類 知生, 草間 健太郎, 富岡 健太, 片桐 麦 “光拡散フィルム”, 10-2000511 号.
- [8] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルムの製造方法”, 10-2000512 号.
- [9] 草間 健太郎, 大類 知生, 富岡 健太, 所司 悟, “光拡散フィルムの製造方法および光拡散フィルム”, 10-2001272 号.
- [10] 草間 健太郎, 大類 知生, 富岡 健太, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム”, 10-2001274 号.
- [11] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルム”, 10-2058471 号.
- [12] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, 石鍋 隆宏, “ディスプレイ用光拡散フィルムおよびそれを用いた反射型表示装置”, 10-2115851 号.
- [13] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, 石鍋 隆宏, “ディスプレイ用光拡散フィルムおよびそれを用いた表示装置”, 10-2115852 号.
- [14] 片桐 麦, 所司 悟, 草間 健太郎, 大類 知生, “外光利用表示体”, 10-2137130 号.
- [15] 草間 健太郎, 片桐 麦, 富岡 健太, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, 10-2190142 号.

(台湾)

- [1] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム用組成物および異方性光拡散フィルム”, I519574 号.
- [2] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム用組成物および異方性光拡散フィルム”, I519585 号.

- [3] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “光拡散フィルムおよび光拡散フィルムの製造方法”, I537611 号.
- [4] 大類 知生, 草間 健太郎, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム用樹脂組成物および異方性光拡散フィルム”, I577728 号.
- [5] 草間 健太郎, 大類 知生, 富岡 健太, 所司 悟, “異方性光拡散フィルム”, I578026 号.
- [6] 草間 健太郎, 大類 知生, 富岡 健太, 所司 悟, “光拡散フィルムの製造方法および光拡散フィルム”, I578027 号.
- [7] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “異方性光拡散フィルム”, I578028 号.
- [8] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルム”, I583541 号.
- [9] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用組成物および光拡散フィルム”, I600711 号.
- [10] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルムの製造方法”, I605271 号.
- [11] 大類 知生, 草間 健太郎, 富岡 健太, 片桐 麦 “光拡散フィルム”, I606273 号.
- [12] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, “光拡散フィルム”, I609905 号.
- [13] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用および光拡散フィルムの製造方法”, I610100 号.
- [14] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, “光拡散フィルム用および光拡散フィルムの製造方法”, I610101 号.
- [15] 大類 知生, 草間 健太郎, 富岡 健太, 片桐 麦 “光拡散フィルムの製造方法”, I613465 号.
- [16] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, 石鍋 隆宏, “ディスプレイ用光拡散フィルムおよびそれを用いた表示装置”, I620960 号.
- [17] 片桐 麦, 所司 悟, 草間 健太郎, 大類 知生, “外光利用表示体”, I628474 号.
- [18] 草間 健太郎, 片桐 麦, 大類 知生, 所司 悟, 藤掛 英夫, 石鍋 隆宏, “ディスプレイ用

光拡散フィルムおよびそれを用いた反射型表示装置”, I645219 号.

(ドイツ)

[1] 片桐 麦, 草間 健太郎, 大類 知生, “光拡散フィルム”, 602013073682.0 号.

## 5. 報道

[1] 新聞掲載, 化学工業日報, “反射型ディスプレイ輝度向上 光拡散フィルム新製品”, 2016. 2. 9.

[2] 新聞掲載, 化学工業日報, “視界制御フィルム開発 光拡散技術を応用”, 2016. 7. 11.

[3] 新聞掲載, 合成紙新聞, “見る角度によって視界を変える 視界制御フィルム 4 品種発売”,  
2016. 7. 15.

[4] 新聞掲載, 総合報道, “プライバシー保護に貢献 視界制御フィルム 4 品種を発売”, 2016. 7.  
15.

[5] 新聞掲載, 紙之新聞, “リンテックが視界制御フィルム発売 ガラスの透明性生かしつつプライ  
バシー保護”, 2016. 7. 21.

[6] 新聞掲載, ガラス新聞, “窓ガラス用フィルム 目的に合わせて視界を自在に”, 2016. 8. 1.

[7] 新聞掲載, 紙業新聞, “角度によって見える部分と見えない部分を作り出す 視界制御フィルム  
4 品種発売”, 2016. 8. 5.

[8] 新聞掲載, ガラス・建装時報, “目的別に視界を制御 プライバシー保護へ貢献”, 2016. 8. 7.

## 6. 展示

[1] ODF'14, 板橋区立文化会館, 2014. 2. 12 – 14.

[2] Display Week 2014, San Diego Convention Center, 2014. 6. 3-5.

[3] 第 1 回板橋オプトフォーラム, 板橋区立グリーンホール, 2014. 10. 31.

[4] Display Week 2015, San Jose Convention Center, 2015. 6. 2-4.



- [5] Touch Taiwan 2015, 台北世界貿易センター, 2015. 8. 26-28.
- [6] nano tech 2016, 東京ビッグサイト, 2016. 1. 27-29.
- [7] Display Week 2016, Moscone Convention Center, 2016. 5. 24-26.
- [8] Touch Taiwan 2016, 台北世界貿易センター, 2016. 8. 24-26.
- [9] C-touch & Display Shenzhen 2016, Shenzhen Convention & Exhibition Center, 2016. 11. 24-26.
- [10] nano tech 2017, 東京ビッグサイト, 2017. 2. 15-17.
- [11] Display Week 2017, Los Angeles Convention Center, 2017. 5. 23-25.
- [12] Touch Taiwan 2017, 台北世界貿易センター, 2017. 9. 20-22.
- [13] C-touch & Display Shenzhen 2017, Shenzhen Convention & Exhibition Center, 2017. 11. 24-26.
- [14] C-touch & Display Shenzhen 2018, Shenzhen Convention & Exhibition Center, 2018. 11. 22-24.