

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14469

研究課題名(和文)超低反射率透明多孔フィルムの創製

研究課題名(英文)Creation of ultra-low reflective transparent porous film

研究代表者

瀧 健太郎 (Taki, Kentaro)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号：70402964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：超低反射率透明多孔フィルムは、自動運転技術やスマートフォン用ディスプレイなど様々な分野において、光の反射を抑えて人間の目やカメラなどのセンサーデバイスを保護するために注目を集めている。本研究では、ポリカーボネート板上に塗布されたUV硬化樹脂が、ポリカーボネート板表層を結晶化させ、フィブリル上の凹凸を形成することを利用して、これら拡散反射とMoth-Eye特性を具備した超低反射フィルムを作製した。

研究成果の概要(英文)：Ultra low reflectance transparent porous film attracts attention to protect sensor devices such as human eyes and cameras while suppressing reflection of light in various fields such as automatic driving technology and display for smart phones. In order to reduce the reflectance, there are two strategies: (1) diffusing light and suppressing specular reflection and making fine unevenness on the film surface. (2) A method of suppressing the reflectance by creating a layer in which the refractive index changes continuously known as the Moth-Eye effect by forming fine unevenness on the surface of the film. In this study, ultra-low reflective film was fabricated utilizing the fact that the UV curing resin applied on the polycarbonate plate crystallizes the surface layer of the polycarbonate plate and forms irregularities on the fibrils.

研究分野：高分子化学工学

キーワード：反射防止フィルム 反射率 多孔構造

1. 研究開始当初の背景

現在ディスプレイにはパソコンやテレビ、スマートフォンなどの電子機器のディスプレイに反射防止膜が使われている。このフィルムは映り込みやギラツキによるディスプレイの視認性の低下を防ぐ役割を果たしている。一般的な製造方法の一つにナノインプリント法が知られている。この製造方法はUV硬化樹脂を金型でプレスし硬化させることでフィルムの表面に微細な凹凸構造を転写する。この構造は光の拡散反射で見かけの反射率を下げている。しかし、金型の値段が高く掃除も煩雑であるなど問題点が存在する。

本研究ではディスプレイの表面によく用いられるポリカーボネートの表面に微細な構造を作るために有機溶媒による結晶化に着目した。

ポリカーボネートは非晶性高分子であり、高分子鎖がランダムに絡み合いガラス転移点以下の温度では高分子鎖の運動性が低く自由に動くことができない。しかし、有機溶媒と接触させると、高分子鎖の運動性が高まり規則的な配列をつくり、球晶となる。¹⁾ ポリカーボネート表面をこの球晶で被覆することで反射光を拡散反射させ反射率を下げられるのではないかと考えた。しかし、このような方法で結晶化させると結晶部と非晶部の密度差に起因するクラックが発生するので改良が必要である。

UV硬化樹脂の特徴として重合すると樹脂が硬化収縮する事が報告されている。また、UV光が当たりUV硬化樹脂がラジカルを持っている状態では酸素がラジカルに結合し、反応を妨げる事も知られている。²⁾ この酸素による反応阻害の効果はUV硬化樹脂の表面で顕著に表れ、発泡現象における発泡ムラの原因となる。この発泡ムラによりUV硬化樹脂が湾曲し樹脂の硬化収縮の影響と重なり自発的にUV硬化樹脂が基板から剥離する。また、クラックにUV硬化樹脂を充填した状態を維持できると考えた。

2. 研究の目的

UV硬化樹脂の結晶化と発泡現象を用いてクラックの無い反射防止膜を作製する。

3. 研究の方法

アクリレート系UV硬化樹脂でポリカーボネート板を結晶化できるのかを確かめるために予備実験を行った。方法はポリカーボネート板にアクリレート系UV硬化樹脂を塗布し、各温度(40, 60, 80, 100)で10分間静置し結晶化させた。その後、すべてのUV硬化樹脂をイソプロパノールで洗い流した。

クラックを補修しつつ反射防止膜を製造するためにUV硬化樹脂の結晶化と発泡現象を用い実験を行った。実験では高压露光装置(井元製作所製)を用い、高压CO₂圧力下

(4.5,5.5,6.5 MPa)で、CO₂を含浸させながら時間(80, 160, 240 s)を変えて、温度40 で結晶化させた。その後、表面の余分なUV硬化樹脂をUV露光と発泡現象により剥離した。高压露光装置とは高压CO₂下でUVを照射できる装置である。³⁾

両サンプルにおいて走査型電子顕微鏡(SEM, S-4500, 日立製)により加速電圧5 kVで表面構造を観察した。

また、予備実験のサンプルにおいては結晶の存在を確認するために示差走査熱量計(DSC8500, Perkin Elmer 製)で解析を行った。そして、実験のサンプルにおいては3次元変角光度計(GP-200, 村上色彩技術研究所製)により未処理のPC板を基準として相対反射率を測定した。

4. 研究成果

Fig.1 に温度60 で作製したサンプルのSEM画像を示した。表面にサンゴ型の構造が見られた。Fig.2にDSCの解析結果を示した。148 付近の変曲点はガラス転移点を表すものであり、すべてのサンプルで見られた。また、文献によると208-215 のピークは結晶の融解を表すものであり、60, 80, 100 のサンプルでこのピークが見られた。¹⁾

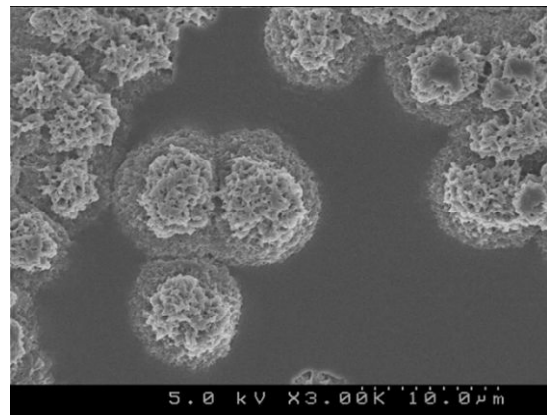


Fig.1 Surface of sample prepared by 60

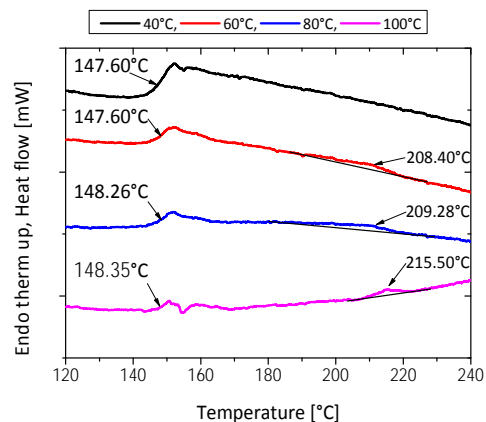
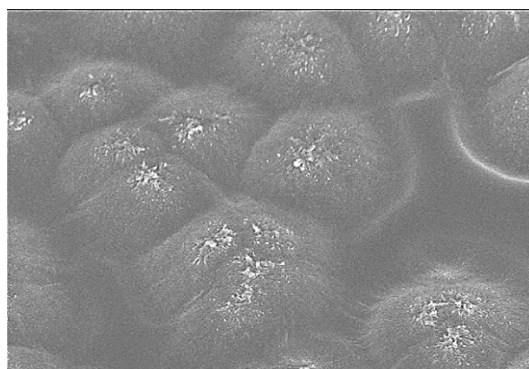


Fig.2 Analysis result of DSC.

Fig.3 にCO₂圧力が6.5 MPa、CO₂含浸時間が240sで作製したサンプルのSEM画像を示

した。クラックが軽減し、表面にお椀型の構造が見られた。Fig.4 に相対反射率の測定結果を示した。



@6.5 MPa, 240 s

10μm

Fig.3 Surface of sample prepared under CO₂ pressure 6.5 MPa for 240 s.

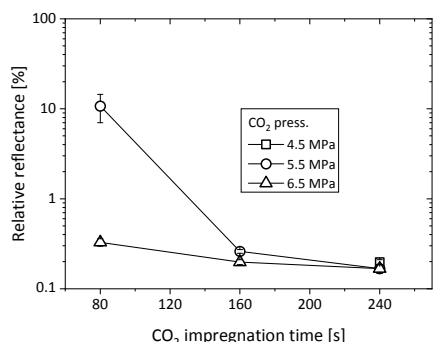


Fig.4 Relative reflectance of polycarbonate processed high pressure exposure equipment vs Impregnation time of CO₂.

考察

Fig.2 の DSC の解析結果より Fig.1 にみられる構造は球晶であることが分かった。よって、アクリレート系 UV 硬化樹脂でポリカーボネートの表面を結晶化できることを確認できた。また、サンゴ型の構造の頭がつぶれているものがある。これはイソプロパノールで UV 硬化樹脂を洗い流す際、ポリカーボネートの高分子鎖の運動性が高い状態で球晶にイソプロパノールによるせん断力が働き規則的な配列が一部ランダムな非晶構造に逆戻りした可能性が考えられる。よって、UV 硬化樹脂除去の過程でポリカーボネート表面にせん断力が働かないようにする必要がある。

Fig.3 で見られるお椀型の構造はサンゴ型も構造の内部に UV 硬化樹脂が流れ込みアンダーカットにより残留したために発生したと考えられる。またお椀型の構造の頭はつぶれていないのは UV 硬化樹脂剥離の過程でポリカーボネート表面にせん断力が働いていないためだと考えられる。そして、Fig.4 において CO₂ 含浸時間が長いサンプルほど相対

反射率が低くなっている。これは UV 硬化樹脂だけではなく CO₂ も有機溶媒として働きポリカーボネートの結晶化を促進している事が考えられる。

結言

UV 硬化樹脂の結晶化と発泡現象を用いてクラックが軽減させ、未処理のポリカーボネートの約 1/600 の反射率を持つフィルムを製作できた。

- 1) Ning Zhao; "A lotus-leaf-like superhydrophobic surface prepared by solvent-induced crystallization" ChemPhysChem, 7, 824-827(2006)
- 2) Kentaro Taki, "Effect of Oxygen Inhibition on the Kinetic Constants of the UV Radical Photopolymerization of Diurethane Dimethacrylate/ Photoinitiator Systems" Macromolecules 47(6), 1906-1913, (2014)
- 3) Kentaro Taki, "Rapid Production of Ultralow Dielectric Constant Porous Polyimide Films via CO₂-tert-Amine Zwitterion-Induced Phase Separation and Subsequent Photopolymerization" Macromolecules 46 (6), 2275-2281, (2013)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

1. Kentaro Taki, Kanji Niinuma, Akira Hariu, Hiroshi Ito, Antiglare Layer Formation on Polycarbonate Sheet Using UV-Curable Resin-induced Crystallization and Subsequent CO₂ Gas Foaming, Journal of Photopolymer Science and Technology, 30(2), 235-240 (2017).

[学会発表](計 1件)

1. Kanji Niinuma, Kentaro Taki, Anti-glare layer formation on PC using UV curable resin and high-pressure UV exposure, RadTech Asia 2016, Hilton Tokyo Odaiba, Oct 26 (2016).

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 1件)

- 名称: 低反射材の製造方法
 発明者: 瀧健太郎, 新沼寛司
 権利者: 金沢大学
 種類: 特許出願
 番号: 特願 2016-109908
 出願年月日: 2016年6月1日

国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

<http://taki lab.com>

6．研究組織

(1)研究代表者

瀧 健太郎 (TAKI, Kentaro)
金沢大学・自然システム学系・准教授
研究者番号：70402964

(2)研究分担者

該当なし。

(3)連携研究者

該当なし。

(4)研究協力者

該当なし。