光制御機能を有する高分子膜のミクロ構造

北 山 慎一郎・白 神 昇

住友化学工業(株)筑波研究所 ㊟300-32 つくば市北原 6

(1991 年 4 月 17 日 受理)

Microstructure of a Polymer Film That Controls Light Transmission

Shinichiro KITAYAMA and Noboru SHIRAGA

Tsukuba Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., LTD
6 Kitahara, Tsukuba, Ibaraki 300-32

(Received April 17, 1991)

入射する光の角度により光の透過状態(透明 $\rightleftharpoons$ 散乱)が変化するという興味深い光学特性をもつ新しい高分子膜は、内部に特殊な規則構造を有している。

この高分子膜の内部には、膜の深さ方向に沿ってブラインド状にミクロな層構造が形成されており、その構造の方向を制御することにより、光を散乱させる領域は自由にコントロールすることができる。入射角度を変えていくことにより透明・不透明の両領域が鮮やかに変化するというこの高分子膜の光学特性を、理論的に説明するためミクロ構造の解析を試みた。

干渉位相差顕微鏡による局所屈折率測定および分析電子顕微鏡による各相の組成分析の結果から、この高分子膜中には樹脂組成の異なる相が数 μm 間隔の高屈折率部と低屈折率部という繰返して比較的規則正しく形成されており、その相間の屈折率差は約 0.04 程度と大きな値となっていることが判明した。

これらの解析結果から、この高分子膜の光学特性は体積位相型回折格子モデルを考慮することにより説明することが可能となった。

1. はじめに

機能発現という点で、高分子材料はその化学構造(一次構造)だけでなく、それらの集合状態(高次構造)の変化によっても優れた機能性を発現することができ、まったく想像もしなかった特性を有する素材誕生の可能性を秘めている。

本稿で紹介する光制御機能を有する高分子膜は、新しい光硬化性樹脂の開発過程で見出された規則的な高次構造により、従来の透明材料にはない光学特性を発現している。この高分子膜は、光制御膜(Light Control Film: LCF)と称し、住友化学工業(株)—日本板硝子(株)で共同開発を行っているものである。この高分子膜は、ある種の光硬化性樹脂を非常に特殊な条件下で光硬化することにより得られ、内部に特異的な規則構造を有している。この構造の影響で、高分子膜に入射する光の角度により光の透過状態(散乱 $\rightleftharpoons$ 透明)が変化するというきわめて興味深い特徴をもっている。したがって、高分子

膜に対して見る角度を変えていくと、ある角度範囲ではスリガラスのように不透明になり、他の角度範囲では透明に見える効果がある。

本稿では、この光制御機能を有する高分子膜(LCF)の基本的光学特性と内部構造の解析結果について紹介する。

2. 基本的光学特性

この高分子膜は、特定の角度範囲の入射光のみを散乱透過させ、他の角度範囲の入射光は直進透過させるという基本的光学特性を有している。

図1のように高分子膜を設置し、Y軸を中心にして高分子膜を左右に回転し、Z軸方向から高分子膜のヘイズ率を測定したときの光の入射角度とヘイズ率の関係を図2に示す。ただし、ここでは光の入射角が0度で直進透過、約40度で散乱透過さらに約70度で直進透過するタイプを使用し、また面に垂直に入射するときの角度を0度としている。ここでヘイズ率とは、光の散乱する度

図 1 LCF の光学特性

図 2 入射角とヘイズ（不透明度）の関係

合いを表わす数値で下式で示され、値が高いほど透明度が低いことを表わす。たとえば、スリガラスのヘイズ率は、約 85% である。一方、X 軸を中心にして高分子膜を回転した場合には、入射角度によらずヘイズ率の変化は見られない。

$$\text{ヘイズ率}(\%) = \frac{\text{散乱光透過率}}{\text{全光線透過率}} \times 100 \quad (1)$$

この高分子膜の全光線透過率は、透明領域・不透明領域ともに 90% 以上と高く、高分子膜自体は透明材料として優れた特性を有し、入射光の散乱は前方のみに起っていることがわかる。入射光を散乱する不透明領域では透過光線の約 80% 以上を散乱するためスリガラス状の外観となる。

入射角度を変えていくことにより、図 2 に示すように透明性がシャープに変化する。散乱領域では 80% 程度のヘイズ率があるが、透明領域では 3% 程度となり、両領域間の変化は急峻である。この鮮やかな変化と不透明領域での光線透過率の高さ、すなわち視界を遮った状態での明るさがこの高分子膜の特徴である。

3. 高分子膜のミクロ構造

3.1 内部構造

この高分子膜の内部構造を光学顕微鏡によって観察し

〈 A 照射面 〉

〈 B 縦断面 〉

図 3 高分子膜 (LCF) の内部構造

た結果を図 3 の写真に示す。写真 A は、膜を上部（光照射面）から観察したものであり、写真 B は、正面不透明タイプの縦断面（図 1 の XZ 面）から観察したものである。写真より明らかなように、写真 A からは量目状に寸断されてはいるが、ある程度の長さの相が観察され、さらに写真 B から膜表面から約 50 μm の深さより膜の深さ方向に沿ってブラインド状に層構造が形成されている。

この層構造の間隔は、膜上部で約 2 μm、照射面から約 300 μm の深さの位置で 3~4 μm になっており、深さ方向に沿ってしだいに間隔が広がっている。

3.2 層構造と光学特性

この層構造の方向を変化させた場合、それに伴うヘイ

図4 高分子膜 (LCF) の内部構造とヘイズ率曲線

ズ率曲線の変化を図4に示す。縦断面の層構造が照射面に対して0度の場合 (A) は、ヘイズ率曲線は0度に対して左右対称となる。また、層構造を約45度傾けた場合 (B) には、ヘイズ率曲線は45度に対して対称となる。さらに ± 45 度にそれぞれクロスする層構造を形成した場合 (C) には、ヘイズ率曲線は ± 45 度に対して対称になるという非常に興味深い光学特性を示す。このように層構造の方向を制御することにより、この高分子膜の不透明散乱領域の発現角度は自由にコントロールできる。

4. ミクロ構造の解析

4.1 干渉位相差顕微鏡による局所屈折率測定

LCFの光学現象を理論的に説明するためには各相の屈折率を正確に求めることが必要不可欠である。

屈折率測定法としては臨界角測定法 (アッペの屈折計) やエリプソメトリ法および光干渉法が一般的に知られている。しかし、前2者の測定法は液体やフィルムなどの均質な組成物の屈折率測定には適用可能であるが、その測定原理から不均一な組織構造を有する材料、特にLCFのような“ミクロンオーダーに相分離した構造を有するフィルム”内の各相の屈折率測定にこれらの手法を適用することはできない。その点、サンプル内の干渉縞のシフ

ト量から屈折率を測定する光干渉法は、“数 μm 間隔で配列した2相の屈折率を精度よく測定する方法”として最も期待できる方法であるといえる。

図5に、Carl-Zeiss (独) 製の差分干渉顕微鏡インターファコの光学系を示す。

サンプルを透過した光はスプリッターで2光路に、この方法では分けられ、一方の光路はシャリング装置で光軸をわずかにずらされ、再びプリズムにて他方の光路と合成されて干渉する。両者の波面がわずかに傾いている場合、両波面間の距離が半波長の奇数倍のところで光の干渉が起こり暗い干渉縞が観察される^{1,2)}。サンプルの局所屈折率はこの干渉縞のシフト量から高精度に測定できるということになる。

図6に干渉顕微鏡インターファコによる測定結果を示す。インターファコによるフィルムの屈折率測定手順は以下のとおりである。

- サンプルはクライオミクロームで約 $10\mu\text{m}$ 厚の均一な縦断面切片を切り出す。
- 空気中で各相の光路差 (R_{1a}) を実測する。
- 水を注入し同一部位の光路差 (R_{2w}) を実測する。

光路差と屈折率は以下の関係にある。

- ① $(n_0 - N_1)d = R_{1a}$
- ② $(n_0 - N_2)d = R_{2w}$

図 5 インターファコの光学系

(↓ : 測定用綫)
(⇐ : 移動した測定用綫)

図 6 インターファコ測定結果

n_0 : サンプルの屈折率

N_1 : 空気の屈折率 (1.0)

N_2 : 水の屈折率 (1.333)

d : サンプルの厚み

①②式を整理すれば、サンプルの屈折率は次式になる。

$$\textcircled{3} \quad n_0 = \frac{N_1 R_{2w} - N_2 R_{1a}}{(R_{2w} - R_{1a})}$$

●実測された光路差 (R) と封入液の屈折率 (N) を③式に代入してサンプルの屈折率 (n) を計算で求める。当手法の測定精度はサンプル厚みの均一性が保証されていれば 1/1000 程度であるといわれている。

代表的な LCF 各相の光路差は以下のとおりであった。

空気中での黒色相の光路差 $R_{1a} = 5.589 \mu\text{m}$

空気中での白色相の光路差 $R_{1a} = 5.234 \mu\text{m}$

水中での黒色相の光路差 $R_{2w} = 2.306 \mu\text{m}$

水中での白色相の光路差 $R_{2w} = 1.952 \mu\text{m}$

計算の結果、黒色相の屈折率は 1.567、白色相の屈折率は 1.531 となり、両相の屈折率差は 0.036 であった。

4.2 分析電子顕微鏡による解析

LCF の光学現象を発現している各相の組成がどのような構成になっているのかを明確にすることは反応解析を行うにあたって重要なことである。しかし、LCF 内に数 μm オーダーで相分離して存在する微小な薄膜相の定性は顕微 IR などの分光学的手法では成功しなかった。

そこで、Br 原子を含むモノマーを一成分とするモデル組成について、分析電顕による EDS 分析を試みた。その結果を図 7 に示す。

サンプルはクライオミクロトームで 100 nm 厚の超薄切片を作成して観察に供した。分析は HI-500 分析電子顕微鏡 (日立・KeveX 7000 μX) を用いて 75 kV の加速電圧で行った。

EDS 分析の結果、黒色相として観察されている相のほうが白色相よりも Br 濃度が約 2 倍高いことが認められた。重合の過程で各モノマー成分が各相に偏析していることを示しているものと推定している。この偏析は添

図7 分析電子顕微鏡測定結果

加される Br 原子を含むモノマーの重合速度が遅いことから予想される結果であり、相間の Br 含量の違いはモノマー間の屈折率差から考えて、相間の屈折率差をつけるに妥当な値となっている。

膜組成をより正確に解析していくためには、 μ -Auger 分析など、他の分析法を検討することも今後の課題であらうと思われる。

5. 光制御原理

構造解析結果から、LCF 中には樹脂組成の異なる相が数 μm 間隔の高屈折率部と低屈折率部という繰返しで比較的規則正しく形成されており、その相間の屈折率差は約 0.04 程度と大きな値となっている。この特異な構造と相間の屈折率差が起因して、特定角度範囲の入射光のみを散乱させるという光学特性が発現している。

このような構造は、体積位相型格子と類似した形状をしており、この LCF の現象を回折格子モデルを使って説明することが可能と思われる³⁾。こういったモデルでは回折の種類は、次式で示される判別量 Q 値によって決定される (図8)。

$$Q = \frac{2\pi\lambda T}{n_0\Lambda^2}$$

λ : 波長, T : 膜厚, n_0 : 平均屈折率, Λ : 相間隔
 $Q < 1$ の場合は、ラマンナス回折 (弱い角度・波長依存性) となり、 $Q \gg 10$ 場合にはブラッグ回折となる。LCF の代表的内部構造の場合、 $Q = 7 \sim 30$ となり、ほぼブラッグ回折性を示すと考えられる (図9)。したがって、この特定角度範囲の入射光のみを散乱させるという光学特性は、ブラッグ角入射の回りに強い角度選択性をもつ

図8 周期構造モデルと入射波、透過波、回折波の関係

図9 一次回折効率の入射角 α 依存性 (パラメーター Q)

たシャープな回折現象と考えることができる。

以上のモデル近似を考慮した詳細な光学特性検討結果については本稿では割愛するが、その光学特性からは薄

膜時にはその光学特性は単一の回折格子に、高膜厚の場合には多種類の回折格子集合体に相当すると考えられる結果となっている。

析を行うとともに、より精密な構造制御方法を確立することが今後の課題となっている。

6. おわりに

以上述べたように、LCF は非常に特異なマイクロ構造を形成しており、その構造に起因した興味深い光学特性を発現する新しい高分子膜である。さらに詳細な構造解

文 献

- 1) 小池康博：高分子 **37**, 768 (1988).
- 2) 福重達蔵：光学技術コンタクト **112**, 7 (1974).
- 3) 西原 浩：“光波電子工学”（コロナ社, 1978).

Bookstand

表面分析の基礎と応用

山 科 俊 郎・福 田 伸 著

東京大学出版会 B5判 189頁 3,500円

この本は、一つ一つの手法について詳細に検討することよりも、表面分析の全体を大づかみしようとすることに力が注がれている。前書きに述べられている「原理と実際」という言葉はこの本の性格を最もよく表わしている。

全体は、著者が前書きにおいて述べているとおり、大学で行われた講義内容を彷彿とさせるものになっている。読者は物理原理がどのように表面分析手法として実現されてきたかについて行われた講義へと導かれる。

全体は7つの章からなっており、序論、相互作用の基本概念、試料の取り扱いと装置、電子をプローブとする分光法、X線をプローブとする分光法、イオンをプローブとする分光法、その他の分析法および定量分析・深さ方向分析と名付けられている。

第1章を除く6つの章にはそれぞれ上質の演習問題が備わっている。講義の後の試験やレポートに用いたものに適当な補追を行ったものと想像された。各章の読了後に読者が自身の理解度を確認するために、良い課題となっている。

手法ごとに紹介されている部分について論評することは、著者の意図には反するかもしれないが、手法とそれが扱われた重みはつぎのようになっている。手法別に割かれているページ数を勘定してみると、最もページ数を割いているのが低速電子線回折(LEED)であり、わずかの差でオージェ電子分光法(AES)とX線光電子分光法(XPS)、低速イオン散乱分光(ISS)がこれに続く。表面分析の三種の神器と呼ばれているのはAES、XPS、SIMSであるが、これら3つの手法の中でSIMSについての記述は最も少なく、二つの電子分光法の半分ほどであった。この比率は、現在産業界で使われるようになってきている比率とは必ずしも同じではない。筆者の私見であるが、SIMSについては、もう少しページが割かれているほうが、利用されているという意味での表面分析に対して、バランスが良いのではないかと思う。

直接に表面分析がどのように用いられているかを示している本ではないが、いったん抽象化して読者の行いたい表面分析を考えれば、試料と得たい情報に対して良いガイドブックである。表面分析のうち、電子分光を多く利用している方々や、これから電子分光を行おうとされる方々には、一読するばかりでなく、ぜひとも演習問題と取り組んでみられることを薦めたい。(田中彰博)