

# 中空粒子の光学材料への展開

## Application of Hollow Particles to Optical Materials

干川 貴也\*<sup>1</sup> 村里 和也\*<sup>2</sup> 突廻 恵介\*<sup>3</sup>  
Takaya Hoshikawa Kazuya Murasato Keisuke Tsukimawashi

Polymer hollow particles are expected to be applied as optical materials such as light diffuser and white pigment owing to the strong light reflection at the interface between the internal void and the shell. In this research, hollow particle with highly cross-linked polymer shell was newly synthesized and applied to UV curable ink which is utilized as the dots on light guide plates (LGP). The highly cross-linked polymer shell blocked the penetration and collapse by UV curable compound containing low molecular monomers, the hollow particle maintaining its internal void showed light diffusion and reflection in UV cured ink. The LGP printed with hollow particle ink provided wide-ranged diffusing emission whereas the conventional LGP printed with inorganic filler ink provided directional emission. In the backlight unit evaluation, the hollow particle ink LGP system showed advanced lighting properties: high luminance and color uniformity.

### 1 緒言

ポリマー中空粒子はポリマーのシェル層と内部の空隙部から構成され、光が侵入するとポリマー/空気界面における強い光の反射が生じるため、光拡散材や不沈降性白色顔料等への応用が期待される材料である。しかし、一般的にシェル層がポリマーで構成された中空粒子は、UV硬化インクや熱乾燥インク用のフィラーとしては不適である。これは、モノマーや有機溶媒等の低分子成分が存在する条件ではポリマーシェル層が浸透・軟化を受けやすく、空隙部の維持が困難なためである。本研究ではこれらの問題を解決すべく、シェル層が高架橋ポリマーで被覆された中空粒子を開発し、光学材料として導光板ドット印刷用UV硬化インクへの適用を検討した。

一般的に、液晶ディスプレイのバックライトユニット(エッジライト型)に使用される導光板には、無機粒子を含有するインク等によりドットパターンが形成されている。導光板のエッジ部より入射された光は全反射を繰り返しながら導光板内を伝搬し、ドット部で散乱されることにより導光板表面

より取り出される<sup>1)</sup>(図1)。バックライトユニットには高い正面輝度と色の均一性が求められる。中空粒子を含有するドットは空隙での光反射・散乱によって光を広範囲に拡散し、導光板からの光の立ち上がり角度向上による高輝度化、白色の拡散反射による色むら低減が期待される(図2)。本論文では、中空粒子を含有するUV硬化インクのバックライト導光板用途における性能評価結果について報告する。

### 2 実験

#### 2.1 高架橋ポリマーで被覆された中空粒子の合成

アルカリ膨潤法<sup>2)</sup>を応用して、外径0.6  $\mu\text{m}$ 、内径0.4  $\mu\text{m}$ に設計した高架橋ポリマー被覆中空粒子(以下、中空粒子)の水分散液を合成した。

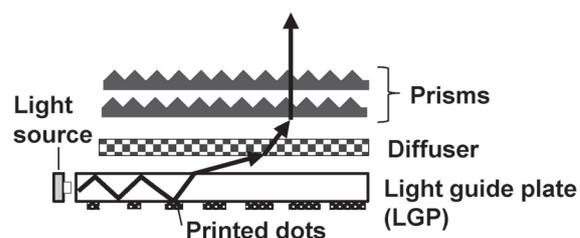


Figure 1 Schematic illustration of the general construction of back light units.

\*1 2011年入社 機能高分子研究所機能化学品開発室  
\*2 2008年入社 機能高分子研究所機能化学品開発室  
\*3 1989年入社 機能高分子研究所機能化学品開発室

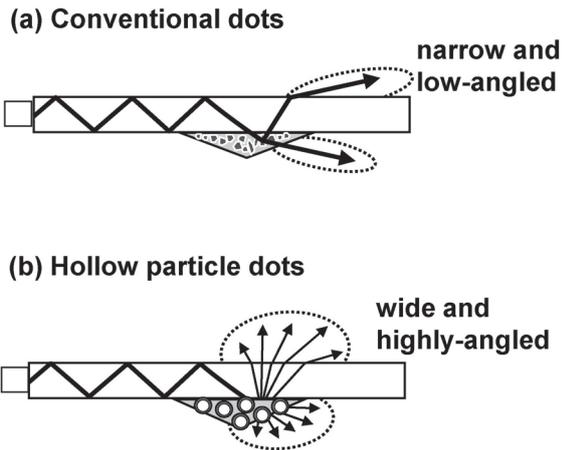


Figure 2 Schematic illustrations of the light distributions from dots on LGPs.

### 2.2 中空粒子含有UV硬化インクの調製

中空粒子の水分散液を乾燥して得られた中空粒子粉体、モノマー、プレポリマー（UV硬化性樹脂）、光開始剤を混合し、中空粒子含有UV硬化インク（以下、UVインク）を調製した。また、比較として中空粒子粉体の代わりに密実フィラーである硫酸バリウム（BaSO<sub>4</sub>）粉体を使用してBaSO<sub>4</sub>インクを調製した。

### 2.3 中空粒子の耐溶剤性評価

中空粒子粉体0.15 gに有機溶媒50 mLを加え、50 °Cで2時間攪拌した。室温まで冷却した後、遠心分離によって上澄みを分離して回収し、孔径0.45 μmのPTFE製メンブランフィルターで濾過した。ろ液を加熱乾燥して得られた固形分重量を測定し、溶媒への溶出重量を求めた。

### 2.4 UVインク硬化膜における中空粒子の観察

UVインクを間隔10 μmのバード式フィルムアプリケーターを使用して厚さ250 μmのPETフィルムに塗布し、UV照射により硬化させた。硬化膜断面を走査型電子顕微鏡（以下SEM）によって観察した。

### 2.5 UVインク硬化膜の光学特性評価

2.4節にて述べた方法で作製したフィルムの全光線透過

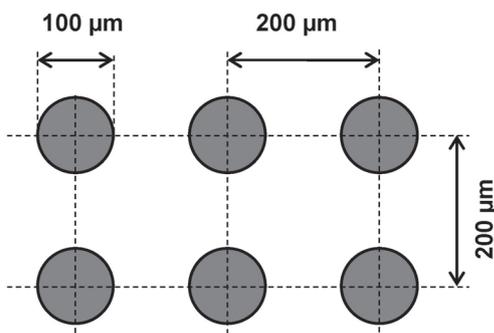


Figure 3 Design of the dots pattern.

率およびヘーズを、ヘーズメーター（日本電色社製NDH-5000）によって測定した。また、比較のためにBaSO<sub>4</sub>インクを使用して同様の評価を行った。

### 2.6 ドット印刷導光板の評価

UVインクを厚さ3 mmのPMMA基材上にスクリーン印刷機を用いて印刷し、図3に示す格子状ドットパターン（ドット直径100 μm、ドットピッチ200 μm）を形成させた。印刷された基材にUV光を照射してインクを硬化させ、ドット印刷導光板（LGP）を作製した。導光板の一側面に白色LEDバー（LEDピッチ8.6 mm）を設置して発光させ、輝度および色度を視野角特性測定装置（ELDIM社製EZContrast XL88）によって測定した。得られたデータより、図4に示す

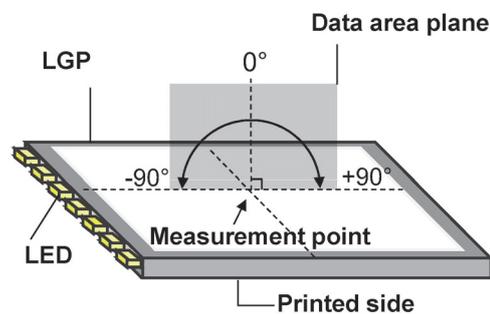
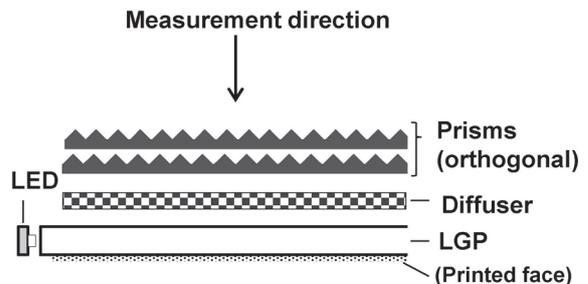


Figure 4 Schematic illustration of the data area plane of EZContrast measurement.

#### (a) Side view



#### (b) Top view

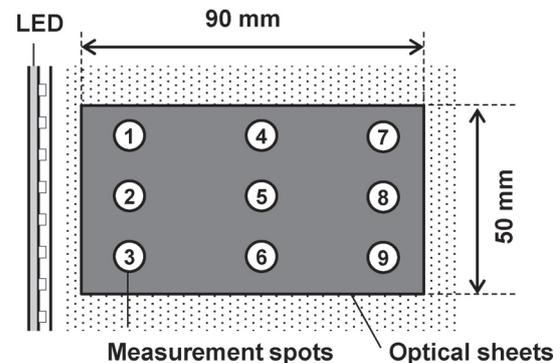


Figure 5 Schematic illustration of the condition of backlight unit evaluation.

面内における輝度及び色度 $y$ 値の出向角度依存性を評価した。

## 2.7 バックライトユニットの性能評価

2.6節にて述べた方法で作製した導光板の発光面上に50 mm×90 mmのサイズの光拡散シート及びプリズムシート2枚が積層され、一側面に白色LED光源が設置されたバックライトユニットを構成し、発光面に対する法線方向における輝度および色度を二次元色彩輝度計(コニカミノルタ社製CA-2500)により測定した(図5)。測定点9箇所のデータを抽出し、輝度の平均値及び色度差( $y_{\max}-y_{\min}$ )を評価した。

## 3 結果と考察

### 3.1 中空粒子の特性評価

透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、粒子が中空構造であることが確認された(図6)。中空粒子の平均粒子径は外径0.54  $\mu\text{m}$ 、内径0.35  $\mu\text{m}$ であった。粒子径の変動係数(平均値に対する標準偏差の比、CV値)は2.3%、3.1%であり、狭い粒子径分布を示した。また、トルエンへの浸漬における溶出量は4.6 wt%と小さく、高架橋ポリマーで被覆された構造に由来する高い有機溶媒耐性を示した(表1)。

### 3.2 UVインク硬化膜中における中空粒子の状態

中空粒子配合UVインク硬化膜の断面SEM像を図7に

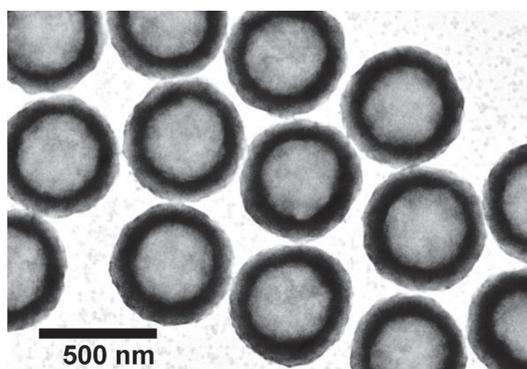


Figure 6 TEM image of hollow particle with highly cross-linked polymer shell.

Table 1 Properties of hollow particle with highly cross-linked polymer shell

Size			
Outer diameter	( $\mu\text{m}$ )		0.54
Inner diameter	( $\mu\text{m}$ )		0.35
CV value of outer diameter	(%)		2.3
CV value of inner diameter	(%)		3.1
Soluble content in organic solvent			
in Toluene	(wt%)		4.6

示す。中空粒子の空隙は硬化膜中でも維持されており、高架橋ポリマーで被覆されたシェル層が低分子モノマーを含むUV硬化成分の侵入を阻止していることが示された。

### 3.3 UVインク硬化膜の光学特性

UVインク硬化膜の光学特性を表2に示す。BaSO<sub>4</sub>インクが高ヘーズ・高全光線透過率(TT)を有する半透明膜を形成したのに対して、中空粒子インクは高ヘーズ・低TTの白色膜を形成した。密実フィラーであるBaSO<sub>4</sub>が光を透過しつつ屈折・散乱することにより光拡散性を示すのに対して、中空粒子はポリマーと空隙の界面において光を反射し、不透明性とより高い光拡散性に寄与していると考えられる。中空粒子はUV硬化樹脂中でも空隙由来の光学特性を発揮できることが示された。

### 3.4 ドット印刷導光板の発光特性

中空粒子インクをドット印刷した導光板は発光面に対する法線方向(角度0°)の輝度が高く、広い角度方向への光の立ち上がりを示した。一方、BaSO<sub>4</sub>インク導光板は水平方向(角度60°~80°)への指向性が強く、立ち上がりが小さい発光を示した(図8)。中空粒子インクは導光板ドットに適用した場合においても高い光拡散性を発現し、広範囲へ光を拡散する性質を有することが示された。

また、中空粒子インク導光板は出向角度に対する色度 $y$ 値の変動が非常に小さいことが分かった(図9)。これは、中空粒子の空隙によって、可視光領域における波長依存性の小さい反射(白色光の反射)が生じたためと考えられ

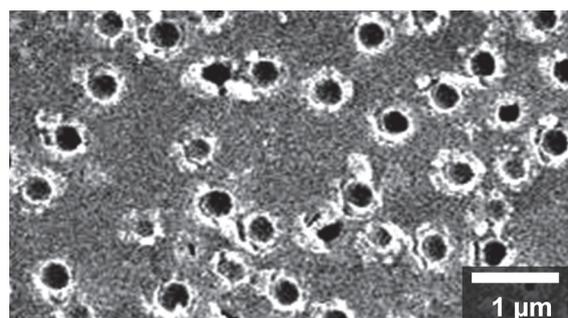


Figure 7 Cross-sectional SEM image of UV cured hollow particle ink.

Table 2 Optical properties of UV cured inks on PET substrates

Sample	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Haze (%)	TT (%)	Appearance
Hollow particle ink	15	94.4	56.2	White
BaSO <sub>4</sub> ink	14	89.8	88.4	Semi-transparent

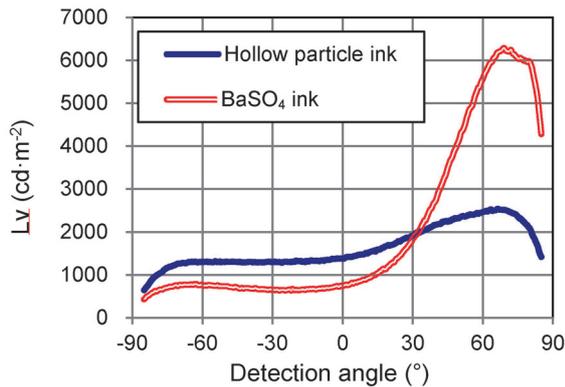


Figure 8 Angle characteristics of the luminance value ( $L_v$ ) of LGPs.

る。一方、ポリマー/空気界面のような屈折率差の大きい界面がドット内部に存在しないBaSO<sub>4</sub>インクの場合、光の立ち上がりには微粒子による光散乱の寄与が大きいと考えられる。一般的に、微粒子による光散乱の効率は短波長光ほど高い。このため、BaSO<sub>4</sub>インクでは短波長光がより大きく立ち上がり、出向角度に依存した色度変動が大きくなったと考えられる。

### 3.5 バックライトユニット評価

導光板上に光拡散シート及びプリズムシートを積層した、バックライトユニット構成における発光面の平均輝度及び色度差( $y_{max}-y_{min}$ )を表3に示す。中空粒子インク系はBaSO<sub>4</sub>インク系と比較して、法線方向の平均輝度が大きくかつ面内の色度差が小さく、良好なバックライト特性を示した。中空粒子インクでの光反射による立ち上がり角度の大きい発光が高輝度化に寄与し、発光の波長依存性が小さいことによって発光面の色度差が低減されたと考えられる。

## 4 結論

高架橋ポリマーで被覆された中空粒子は、UV硬化性樹脂等へのインク配合後も空隙の維持が可能で高い光拡

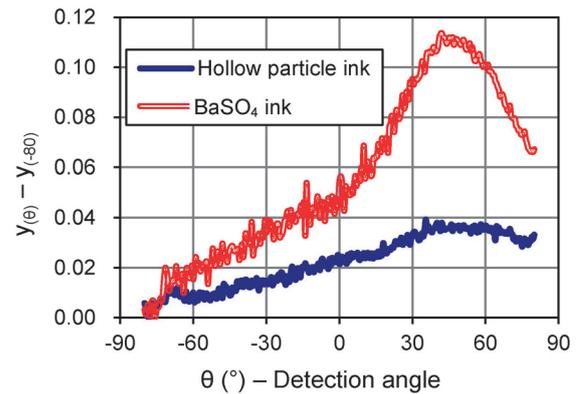


Figure 9 Angle characteristics of the color difference of emission from LGPs. The y values at  $-80^\circ$  are set to 0.

Table 3 Emission properties in backlight unit evaluation

Sample	$L_{v,av}$ ( $cd \cdot m^{-2}$ )	$y_{max}-y_{min}$
Hollow particle ink	4967	0.0062
BaSO <sub>4</sub> ink	4201	0.0109

散性を発現した。また、導光板にドット印刷された中空粒子インクの高い光拡散性が、バックライトユニットの輝度向上と色むら低減に有効であることが示された。本中空粒子は、様々な光拡散系光学材料への応用が期待される。

### 発表先

第18回高分子ミクロスフェア討論会, 2014年11月

### 参考文献

- 1) 井手文雄監修:“ディスプレイ用光学フィルムの開発動向”,シーエムシー出版,東京(2008),p.143-144
- 2) ロームアンドハースカンパニー.非水溶性コア/シェル顔料様ポリマー粒状体による不透明化水性分散液用組成物及びその製造方法.特公平3-9124.