

●LED照明用拡散剤の開発

東亜合成株式会社 高分子材料研究所 齋藤 直彦

1 緒言

2011年に起こった未曾有の東日本大震災以後、日本全土で省エネルギーの機運が高まり、LED (Light Emitting Diode) 照明の需要が急激に伸びている。LED照明は、低消費電力、長寿命、小型、軽量、水銀を含まない、赤外線や紫外線の放射が少ない等の長所を有しており、白熱電球や蛍光灯の代替にとどまらずこれまで実現できなかった多様な分野で発展することが期待されている。当初は発光効率も低かったが、最近では100lm/Wを超える製品も出始めており、白熱電球だけでなく蛍光灯と比較しても遜色のない効率になりつつある¹⁾。2011年時点で世界におけるLED照明の普及率は10%程度と、まだ黎明期から普及期にさしかかった状態であり、今後、低コスト化・高機能化に伴い益々市場を拡大していくことが期待されている²⁾。

LEDの特徴の一つに点光源であることが挙げられる。点光源は、自動車のフロントライト等、照射用光源としては適しているが、照明等の一般照明器具として使用する場合、指向性が高いため「眩しい」という問題点を有している。そのため、照明用途にLEDを使用する場合、通常光源の輪郭を消失させ均一な光を取り出すために乳白色の板（光拡散板、照明カバー、グローブ等で呼称される）が使用される。光拡散板の材料には、一般的にガラスやPC（ポリカーボネート樹脂）、PS（ポリスチレン樹脂）、PMMA（ポリメタクリル酸メチル樹脂）等の透明材料が用いられており、そこに拡散剤と呼ばれる透明樹脂と屈折率の異なる粒子を分散させることで光を拡散させている。

光拡散板の性能としては、光の透過性、拡散性、隠ぺい性が最も重要であり、光源が隠ぺいされた状態で光をできるだけ透過し、かつ全体に広がった状態で拡散することが求められる。しかし、実際には拡散剤添加量の増加に伴い、光の透過性が低下して拡散性が上昇するトレードオフの関係にあり、目的・用途にあわせて光学特性を制御した光拡散板が使用されている。最近では、上述の光学特性に加えて、耐熱性、耐候性、難燃性、耐衝撃性等の物性も重視されている。現状、屋外用では耐候性に優れるPMMA等のアクリル系拡散板が主流であり、屋内用ではPC拡散板が主に使用されている。PC拡散板は、耐熱性や難燃性、耐衝撃性に優れており、電球のような光源との距離が近い用途を中心に普及が進んでいる。

光拡散板に充填される拡散剤は、1990年代以前はシリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の安価な不定形の無機粒子

が中心に使用されていた。しかし、ポリマー樹脂との屈折率差が大きいことや粒子の表面積が大きいことに起因して拡散板に入射した光の多くが反射することや、拡散板の強度が低下する等の問題を有していた。その後、液晶ディスプレイ（LCD）やLED照明カバー等の高付加価値製品にも光拡散板が使用されるようになり、拡散剤についても真球状で粒径・屈折率差が最適化されたものが開発され、上記問題が改善されるようになった。現在、PMMA拡散板にはミクロンサイズのシリコーン微粒子やPS粒子、PCやPS拡散板には、シリコーン微粒子やアクリル微粒子が使用されている。

当社では、分散重合法を用いたミクロンサイズで大きさの揃った単分散アクリル微粒子を開発している。分散重合は、「重合開始前は、モノマー、開始剤、分散安定剤がすべて媒体に溶解した均一溶液であり、重合の開始と同時に生成したポリマーが析出、凝集して粒子が形成され、不均一（コロイド）溶液になる」と定義される重合法である。析出したポリマーの凝集を制御し、さらに凝集により生成した粒子核を安定に成長させることで、非常に規則正しく大きさの揃った単分散微粒子が得られる。1980年代にAlmogらにより分散重合を用いた単分散微粒子合成が報告されて以来³⁾、PSやPMMAなどを含むミクロンサイズの単分散微粒子に関する報告が数多くなされてきた⁴⁻⁶⁾。当社でもこれまでメタクリレートモノマーとの共重合に有利なメタクリロイル基とカルボキシル基を併せ持つマクロモノマーを分散安定剤とした分散重合に関する報告を行っている⁷⁾。マクロモノマー型分散安定剤を使用することで、ポリビニルピロリドン等の分散剤と比較して少量でも安定に単分散アクリル微粒子が製造できることを見出している⁷⁾。

本稿では、上述したマクロモノマー型分散安定剤を利用して単分散アクリル微粒子を作製し、PC拡散板に添加した際の光学特性を調査したので報告する。さらに本分散重合により得られる単分散アクリル微粒子は、最適粒径に設計することで、現在広範に使用されている多分散アクリル系微粒子と比較して、同等の拡散性能を維持したまま添加量を大幅に低減できることを可能にしたので併せて紹介する。

2 拡散剤の合成と光学特性評価

2.1 分散安定剤の合成

既報に従い⁷⁾、高分子側鎖にメタクリロイル基を有する分散重合用マクロモノマー型分散安定剤（以下、本検討で使用

した分散剤をSMDBと呼称する)の合成を行った。側鎖にカルボキシル基を有するプレポリマーを合成し、次いで、側鎖カルボキシル基の一部とグリシジルメタクリレート (GMA)の付加反応によりSMDBを得た。側鎖メタクリロイル基導入量は、酸価測定により残存カルボキシル基量を定量し、カルボキシル基と反応したGMA量を逆算することにより決定した。またゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定によりPS換算の数平均分子量 (Mn) を決定し、メタクリロイル基導入量とMnからポリマー1本鎖当たりの平均メタクリロイル基数 (f) を算出した (表1)。

表1 マクロモノマー型分散剤の特性値

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	f*1	COOH (meq/g)
SMDB	3,100	5,700	1.7	1.46

*1) ポリマー1本鎖当たりのメタクリロイル基数

2.2 分散重合及び微粒子の架橋

上記メタクリロイル基を有する分散安定剤を用いて分散重合を行い、単分散微粒子の合成を行った。最終用途である拡散板は通常200℃以上で混練・成形するため、拡散剤には混練・成形中に粒子同士が融着しないよう架橋構造が必須となる。そこで、既報に従い後架橋に利用できる官能基を有するモノマーをあらかじめ共重合させておき、重合後、触媒を加えて架橋させる方法で架橋微粒子の合成を行った⁷⁾。表2に従い分散安定剤SMDBを用いて水/メタノール (MeOH) 混合溶媒中で55℃、4時間分散重合を行い、粒径の異なる各種単分散アクリル系微粒子を合成した。その後、架橋触媒を加えて粒子の架橋を行った。得られたスラリーは、洗浄せずそのまま乾燥させることで粉末化した。乾燥粒子の粒径は、レーザー回折散乱法 (日機装機製、MT-3000) により測定した。粒子の表面形状は、走査型電子顕微鏡 (日本電子機製、JSM-6330F) を用いて観察した。

表2 分散重合仕込み組成

原料	重量 (g)
(メタ)アクリル酸エステル	100
水/メタノール	580
分散安定剤 (SMDB)	2
ピバロイル-tert-ブチルペルオキシド	1.68

2.3 PC拡散板の作製

上記作製した架橋単分散微粒子と市販のアクリル及びシリコン系微粒子を拡散剤としてPC拡散板を作製し、拡散性能の比較・評価を行った。市販の成形用PC樹脂に所定量の拡散剤及び着色防止用の酸化防止剤Irganox B225 (BASF社製) を拡散板に対して0.1wt%となるよう添加し、250℃にて

溶融混練した後、1.5mmの板厚に成形して拡散板を作製した。得られた拡散板は、全光線透過率 (Total transmittance (T.t.)) をヘーズメーター (日本電色工業機製、NDH2000)、分散度をゴニオフォトメーター (村上色彩技術研究所製 GP-200) を用いてそれぞれ測定した。ここで、全光線透過率は図1及び式1で表されるように拡散板に入射した全光量 I_0 に対する全出射光の光量 I_t の割合 (拡散板を透過した光の割合) を表す。図2には、ゴニオフォトメーターの測定例を示す。ここで、横軸は出射角 θ 、縦軸は $\theta = 0^\circ$ の出射光量 ($I_{\theta=0^\circ}$) に対する各 θ の出射光量 (I_θ) の比 ($I_\theta/I_{\theta=0^\circ}$) を%で示した。分散度は図2の矢印で示したように $\theta = 0^\circ$ における光量を100とした場合に50%の光量となる出射角度 θ である。分散度は拡散光の広がりを表す指標であり、分散度が高いほど出射光がより広がって拡散されていることを意味し、「拡散性が良い」と判断される。

$$T.t. = \frac{I_t}{I_0} \quad \text{式(1)}$$

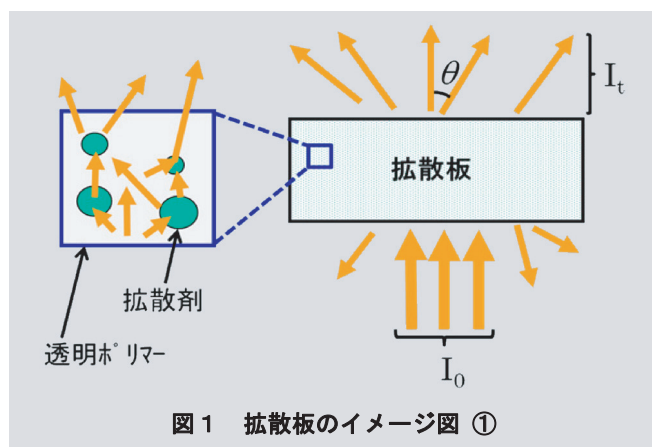


図1 拡散板のイメージ図 ①

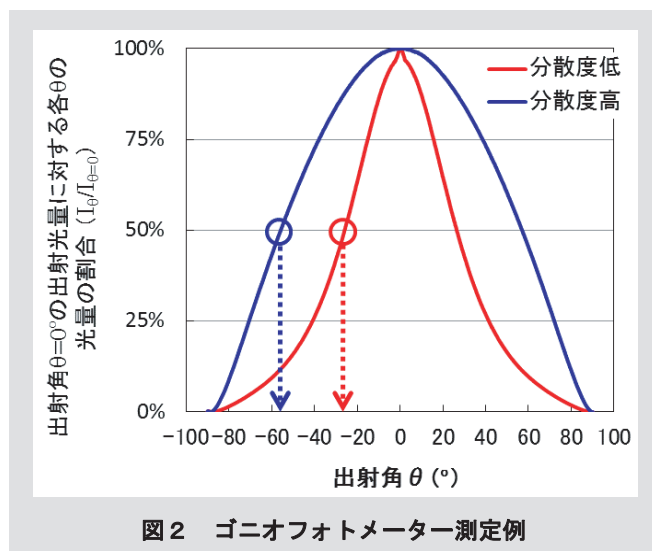


図2 ゴニオフォトメーター測定例

3 結果

3.1 粒径の異なる単分散微粒子の作製及び拡散性能の比較

分散重合では重合初期段階で粒子数が決定され、その後、粒子が合一せず成長することで大きさの揃った粒子が形成される。最終的な粒径は重合初期の粒子数で決定され、重合開始前の媒体の親/疎水性バランスにより制御することができる。そこで、表2中の水/メタノール比率を変化させることで、粒径のそれぞれ異なる単分散微粒子を調製した（モノマー組成は若干異なるが屈折率はほぼ同等に設計した）。図3には、調整した単分散微粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）写真、及びレーザー回折散乱により測定した体積平均粒径（ dv ）を示した。得られた粒子は全て単分散で大きさが揃っており、レーザー回折散乱による粒度分布測定においても凝集ピークは観察されなかった。

上記作製した粒子を用いてPC拡散板を作製し、拡散性能を評価した。その結果を図4及び5に示す。図4は、横軸にT.t.、縦軸に分散度を示した関係を表す。T.t.は入射光に対する出射光量を表すため、高ければ高いほど拡散板に光が通過する際のロスが少ないことになる。一方、分散度は高ければ高いほど光がより拡散されており、全方位に均等に放射していることになる。そのため、グラフがより右上に上がるほど光を透過しつつ拡散していることを意味するため「拡散性能が良い」ことになる。しかし、実際にはT.t.を増加させるには拡散剤量の低減が必要となり、結果的に図4で見られるようにT.t.増加に伴い分散度が低下するトレードオフの関係になる。そのためトレードオフの関係にある中で、いかに高T.t.においても分散度（拡散性）の低下が少ない拡散剤を開発するかが求められている。実際の照明カバーでは、用途に応じてT.t.が50~90%の範囲で種々拡散板を使い分けており、例えば、できるだけ少ない電気量で使いたい場合はT.t.が高く分散度の低い拡散板が使用され、光源が見えずにかつ光をより均等に照射したい場合はT.t.の低い拡散板が使用されている。

図4のグラフから粒径が $2\mu\text{m}$ 以下のDP-S-01及びDP-S-016では、T.t.が一定以上で分散度が急激に低下した。一方、粒径が $2\mu\text{m}$ 以上のDP-S-02及びDP-S-03ではT.t. $\geq 90\%$ まで分散度の急激な低下は見られなかった。そのため、DP-S-01及びDP-S-016は一定のT.t.以上では使用できず、DP-S-02及びDP-S-03は幅広いT.t.領域で使用可能となる（DP-S-01及びDP-S-016が一定のT.t.で急激に分散度が低下した理由は後述する）。DP-S-02及びDP-S-03は、ほぼ同じT.t.と分散度との関係を示しており、他の $2\mu\text{m}$ 以上の単分散アクリル系微粒子についても全て同等の関係を示した。また、次項で紹介する市販の多分散アクリル系微粒子も一定粒径以上で同じ関係を示し、この関係を大幅に上回る高透過・高拡散の拡散剤は現在まで開発されておらず、今後の開発が期待される。

図5には、横軸にPC樹脂に対する拡散剤の添加濃度、縦軸に分散度を示した関係を表す。拡散剤を比較する際、同添加量において分散度が高いほどより効率よく光を拡散していることを意味し、「拡散効率が高い」ことになる。図5において、添加量1%で比較した場合、平均粒径が小さくなるに従い拡散効率が高くなる（DP-S-01 > 016 > 02 > 03）。すなわち、同じ粒子添加量で拡散板を作製した場合、粒径が小さいほど拡散板から出射される光はより全方向に均等に放射されていることになる。粒径が小さくなるに従い拡散効率が高くなる理由は、単純に同添加量における粒子数が増えることが主要因だが、1粒子あたりの拡散効率も考慮しなければならない。例えば、DP-S-01とDP-S-02を比較した場合、同じ添加量において個数は約8倍、粒子の総断面積は約2倍の違いになる。にもかかわらず、同じ分散度となる添加量は0.6~0.8倍程度しか違いがないことから粒子の個数だけで単純に考えられないことは推測できるであろう。図4及び5の結果から粒径 $2.3\mu\text{m}$ のDP-S-02が幅広いT.t.領域で分散度が高く拡散性能に優れており、かつ拡散効率も高いことが明らかになった。

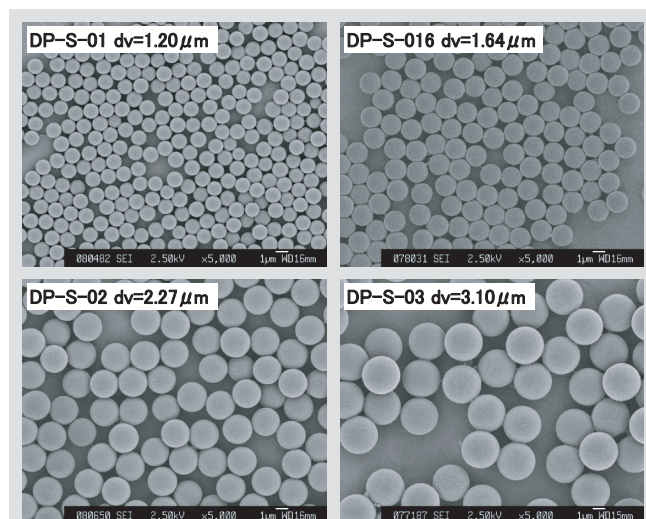


図3 生成粒子のSEM写真(×5,000)

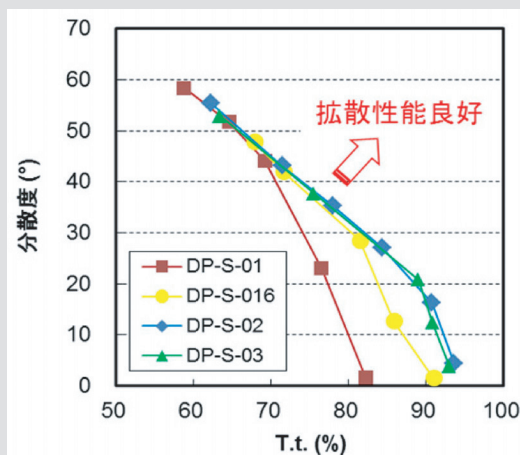


図4 粒径の異なるアクリル系単分散微粒子の拡散性能 (T.t.と分散度の関係)比較

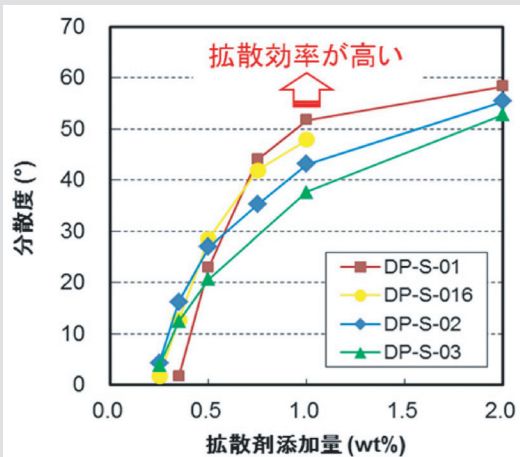


図5 粒径の異なるアクリル系単分散微粒子の拡散効率 (拡散剤添加量と分散度の関係)比較

3.2 市販拡散剤と単分散アクリル系微粒子の拡散性能比較

次に市販のアクリル及びシリコン系拡散剤と当社が開発した単分散微粒子のPC拡散板の拡散性能を比較する。表3及び図6には、市販拡散剤の特性値及びSEM写真を示した。市販のアクリル系拡散剤は懸濁重合で製造されており、大きさは揃いで多分散である。一方シリコン系拡散剤は、ゾルゲル法を利用して製造されており、比較的大きさの揃ったものである。

表3 各種拡散剤の特性値

拡散剤	体積平均粒径 [μm]	単分散性	屈折率 n_D [-]	拡散性能	拡散効率
DP-S-02	2.3	◎	1.48	○	○
市販アクリル系A	2.8	×	1.49	×	△
市販アクリル系B	4.6	×	1.49	○	×
市販シリコン系	2.3	○	1.43	×	◎

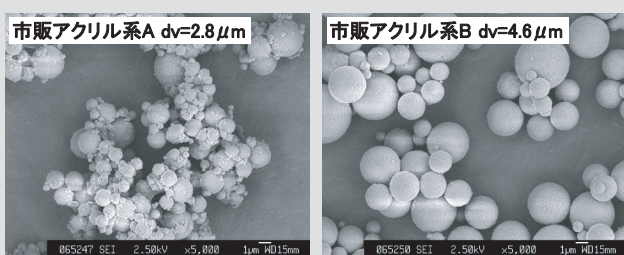


図6 市販拡散剤のSEM写真 (×5,000)

DP-S-02と市販拡散剤を使用したPC拡散板の拡散性能の比較結果を図7及び8に示す。図7のグラフから粒径の小さ

い市販多分散アクリル系A及び市販シリコン系拡散剤はT.t.が70%付近から分散度の低下が観察され、T.t. ≥ 70%でこれらの拡散剤を使用した場合、光の拡散性が不十分となることが明らかになった。一方、体積平均粒径が4.5 μm付近の市販多分散アクリル系拡散剤BはDP-S-02と同様に幅広いT.t.領域において良好な拡散性能を示した。

図8には、DP-S-02と市販拡散剤の拡散効率を比較した結果を示す。拡散効率は市販シリコン系拡散剤が最も高く、アクリル系拡散剤では、平均粒径の順であった (DP-S-02 > 市販アクリル系A > 市販アクリル系B)。シリコン系拡散剤がアクリル系拡散剤と比較して拡散効率が高い理由は、PC ($n_D=1.585$)⁸⁾との屈折率差が大きいことが挙げられる。アクリル系拡散剤の拡散効率の違いは、3.1項で説明したとおり粒子個数の違いが主要因である。現状、図7及び8に見られる特性の違いから、T.t.が低く分散度の高い低透過・高拡散の領域では、拡散効率の高いシリコン系拡散剤が主流で使用されている。一方T.t.が高く分散度が低い高透過・低拡散領域では、幅広いT.t.に対して分散度の急激な低下が見られない市販アクリル系Bのような3~5 μm程度の多分散アクリル系拡散剤が使用されている。

次に、幅広いT.t.領域で使用可能なDP-S-02と現行の市販アクリル系Bについて、拡散剤の必要添加量の違いを比較した。一般に必要な添加量を見比べる場合、同じ分散度における添加量の違いを比較する。図8において、分散度43°付近におけるDP-S-02と市販アクリル系Bの添加量は、それぞれ1%と2%であった。すなわち、同じ分散度(拡散性)となる拡散板に必要な拡散剤添加量は市販アクリル系Bと比較してDP-S-02は半分で済むことになる。一般的にPCは難燃性や耐衝撃性に優れた透明樹脂として知られている。しかし、拡散剤(特にアクリル系)の添加量増加に伴い、これらの物性は顕著に低下するため、従来から拡散剤使用量をできるだけ低減させることが望まれていた。当社の単分散アクリル系拡散剤はそのような要求に大いに有効であると考えている。

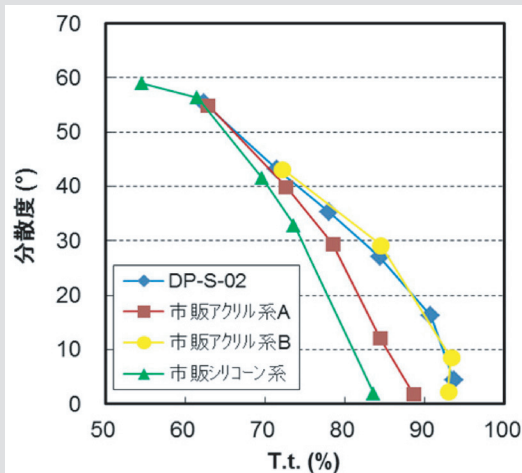


図7 市販拡散剤と東亞拡散剤の拡散性能 (T.t. と分散度の関係)比較

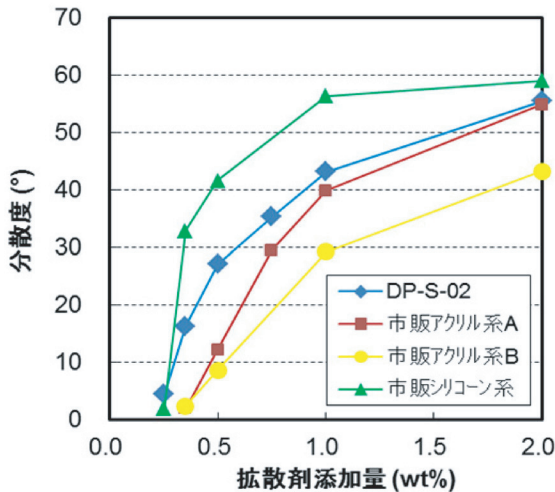


図8 市販拡散剤と東亞拡散剤の拡散効率 (拡散剤添加量と分散度の関係)比較

4 考察

次に以下の2点についてミー散乱を用いた簡単なモデルを使用して考察を行う。

- ・なぜ粒径2μm以下のDP-S-01及びDP-S-016は、高T.t.の領域で分散度低下が見られたか？
- ・なぜDP-S-02は、現行の多分散アクリル系微粒子と比較して良好な分散性能を保ったまま拡散効率を向上できたか？

4.1 ミー散乱

図9に示すように粒径D (μm) の拡散剤が分散した長さL (cm) の拡散板において、光量I₀の入射光がI_lの光量で通過 (出射) した場合を考える。この際、入射した光のうち、一部は拡散剤に散乱され、一部は散乱されずにそのまま透過する (正透過光、光量はI₀)。この正透過光の透過率 (I_l/I₀) を下記ミー散乱の式から算出した⁹⁻¹⁰⁾。まず、光が1粒子に入射した際に減衰 (拡散) される光量の尺度を示す減光効率Q_eを式2~6から算出した。次に、単位体積当たりの粒子数N (cm⁻³) 及び拡散板の板厚LからLambert-Beerの関係式 (式7~8) を用いてI_l/I₀を計算した。この際、粒子に対する光の吸収は無視しており、減光効率Q_eは単純に1粒子当たりの散乱効率を示している。I_l/I₀は、入射光に対して拡散板から散乱されずに射出した光の割合を表し、この値が小さい程、拡散板を通過する際に光が有効に散乱されていることを示す。

$$Q_e = \left(\frac{2}{\alpha^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad \text{式(2)}$$

$$a_n = \frac{\Psi_n'(m\alpha)\Psi_n(\alpha) - m\Psi_n(m\alpha)\Psi_n'(\alpha)}{\Psi_n'(m\alpha)\zeta_n(\alpha) - m\Psi_n(m\alpha)\zeta_n'(\alpha)} \quad \text{式(3)}$$

$$b_n = \frac{m\Psi_n'(m\alpha)\Psi_n(\alpha) - \Psi_n(m\alpha)\Psi_n'(\alpha)}{m\Psi_n'(m\alpha)\zeta_n(\alpha) - \Psi_n(m\alpha)\zeta_n'(\alpha)} \quad \text{式(4)}$$

$$\alpha = \frac{\pi n_m D}{\lambda_0} \quad \text{式(5)}$$

$$m = \frac{n_s}{n_m} \quad \text{式(6)}$$

$$\frac{I_{l0}}{I_0} = \exp(-\sigma_e L) \quad \text{式(7)}$$

$$\sigma_e = \frac{\pi D^2}{4} N Q_e \quad \text{式(8)}$$

ここで、 Ψ_n 、 ζ_n は1次、2次Ricatti-Bessel関数、 Ψ_n' 、 ζ_n' はその導関数である。 α は散乱子 (粒子) の光学的大きさを示すサイズパラメーターを示す。また λ_0 (nm) は真空中での電磁波の波長、 n_s と n_m はそれぞれ散乱子 (粒子) と媒体 (樹脂) の屈折率、 m はその相対屈折率である。また、 σ_e (cm⁻¹) は減光係数、 N は単位体積当たりの粒子数 (粒子数密度) を示す。ここで粒子数密度 N は、拡散板に対する粒子の重量濃度 W (wt%)、粒子密度 $\rho_s = 1.18\text{g/cm}^3$ 、PC密度 $\rho_m = 1.20\text{g/cm}^3$ 、粒径 D より算出した。ミー散乱の計算にはMiePlot v4300 (Philip Laven) を使用した。今回の計算は、非常に簡略化したモデルであり、多重散乱の影響、粒子数密度の偏り、粒度分布、粒子間の隙間等は考慮されておらず留意する必要がある。最近のコンピューター技術の発展により多重散乱を含めたより詳細な計算もできるようになりつつあるが¹⁰⁻¹¹⁾、計算量が膨大であることにはかわりなく、本稿では取り扱わない。あくまで、上記モデルを用いた定性的な議論に留める。

図10には、式9~11を用いて計算した1粒子当たりの散乱光強度分布の一例を示した。ここで、 $I(\alpha, \theta)$ は各射出角度における散乱光強度、 i_1 及び i_2 は垂直方向及び水平方向のミー強度パラメーター、 $P_n^1(\cos\theta)$ はLegendre多項式、 θ は入射光がそのまま射出した角度を0°とした場合の射出角度を表す (図10参照)。散乱光強度の角度分布はサイズパラメーター α に依存しており、 α が小さければRayleigh散乱で近似される。一方、 α が大きければ図10に見られるように粒子内で光の干渉が起こり、角度による散乱光強度の凹凸が見られる。また α は散乱子の粒径に比例しており、大きくなるに従い散乱光はより前方に散乱されるようになる。

$$I(\alpha, \theta) = \frac{\lambda^2 (i_1 + i_2)}{8\pi^2} \quad \text{式(9)}$$

$$i_i = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \frac{P_n^1(\cos\theta)}{\sin\theta} + b_n \frac{dP_n^1(\cos\theta)}{d\theta} \right\} \right|^2 \quad \text{式(10)}$$

$$i_2 = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ b_n \frac{P_n^1(\cos\theta)}{\sin\theta} + a_n \frac{dP_n^1(\cos\theta)}{d\theta} \right\} \right]^2 \quad \text{式(11)}$$

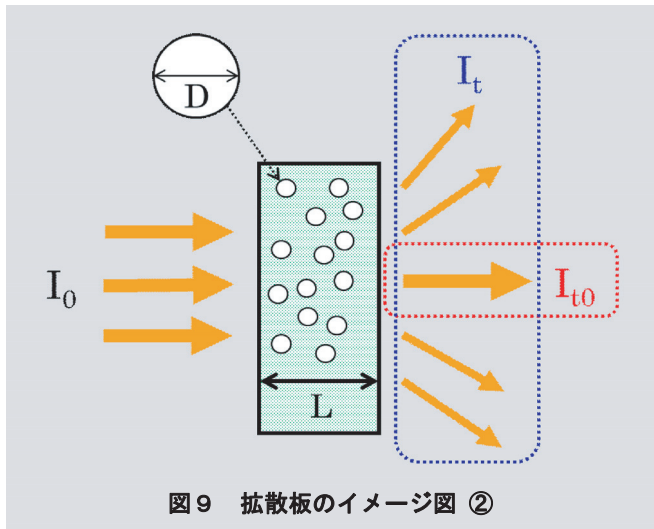


図9 拡散板のイメージ図②

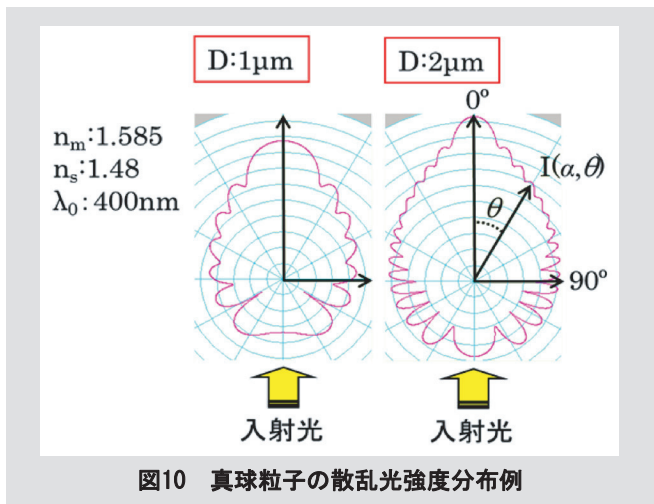


図10 真球粒子の散乱光強度分布例

4.2 最適粒径の予想

図11にはPC樹脂の屈折率を1.585、アクリル系拡散剤の屈折率を1.48として計算した各粒径における減光効率 Q_e を示した。一般にポリマーの屈折率は、波長依存性（波長分散）を有することが知られている¹²⁾。そのため、厳密な計算を行うには波長毎の屈折率が必要となる。しかし、本稿の計算は非常に簡略化したモデルであり、屈折率は波長に依存せず一定（波長分散なし）と仮定して計算を行った。図11の結果から、粒径増加に伴い2～4 μm 付近まで1粒子当たりの減光効率は増加し、それ以上ではミーレゾナンスと呼ばれる振動が始まることわかる（粒径 $D=\infty$ で、 $Q_e=2$ に収束する）。減光効率 Q_e は、前述したように粒子に入射した光が拡散される割合を示す。そのため、図11の結果は、粒径が大きくなるに従い一定サイズまでは1粒子が散乱する光の割合が増加し、それ以上ではほぼ一定となることを示している。また、減光効率 Q_e は波長依存性を有する。粒径が小さい領域ではレ

イリー散乱で近似され、散乱強度が波長の4乗に反比例することと一致して、同一粒径における減光効率は短波長光が大きくなる。図12には、図11の減光効率と粒子の重量濃度 W 及び拡散板の板厚 L から計算した各粒径 D における正透過光の透過率（ I_{t0}/I_0 ）を示す。ここで、 I_{t0}/I_0 が低いほど拡散板を通過する際、光が有効に散乱されていることを示し、 I_{t0}/I_0 が最低となる粒径が、同一濃度において最も効率的に光を散乱していることを意味する。以下、 I_{t0}/I_0 が最低となる粒径を最適粒径と考え、考察を行う。最適粒径以下では1粒子が散乱する光の割合 Q_e が小さいため、粒子個数の多さを加味してなお全体としての散乱光量が粒径と共に少なくなり I_{t0}/I_0 が増大する。一方、最適粒径以上では Q_e がほぼ一定となり、粒径が大きくなるに従い同粒子濃度 W における粒子個数が減るため I_{t0}/I_0 が増大する。最適粒径は、粒子と樹脂の屈折率差（ Δn ）にも依存しており、上述したようにポリマーの屈折率は波長依存性を有しているため、留意が必要である（ $\Delta n=0.01$ の変化に対して、最適粒径は0.2～0.3 μm 変化する）。

図12の結果から、粒子の重量濃度 W に関わらず400nmの可視光では1.8 μm 、700nmの可視光では3.1 μm が最適粒径（ I_{t0}/I_0 が最低となる粒径）であることがわかる。その他の可視光（400～700nm）においても同様に1.8～3.1 μm の範囲に I_{t0}/I_0 が最低となる粒径が存在する。そのため、様々な波長を含む白色光では、1.8～3.1 μm の範囲に最適粒径が存在することが推測された。実際、上記実験結果において平均粒径2.3 μm のDP-S-02が、拡散性能、拡散効率ともに良好であり予測とよく一致した。

図4の結果では、平均粒径3.1 μm のDP-S-03の拡散効率はDP-S-02より低い。この原因は、上述したように1粒子が散乱する光の割合 Q_e がほぼ同じであるため、同添加量（同重量濃度）における粒子個数がDP-S-03の方が少なかったためと推測できる。一方、平均粒径2 μm 以下のDP-S-01及びDP-S-016が高T.t.において分散度が低下した理由は以下のように考えている。図12の結果から2 μm 以下では粒径が小さくなるに従い正透過光の透過率 I_{t0}/I_0 が上昇する。また、拡散剤の添加量低減によっても同様に透過率が上昇する。そのため、2 μm 以下の粒子を用いた拡散板が高T.t.領域で分散度が低下した原因は、粒径低下に伴い拡散されない正透過光 I_{t0} の割合が増加し、粒子濃度が低い高T.t.領域で透過率 I_{t0}/I_0 が飛躍的に上昇したためと推測した。

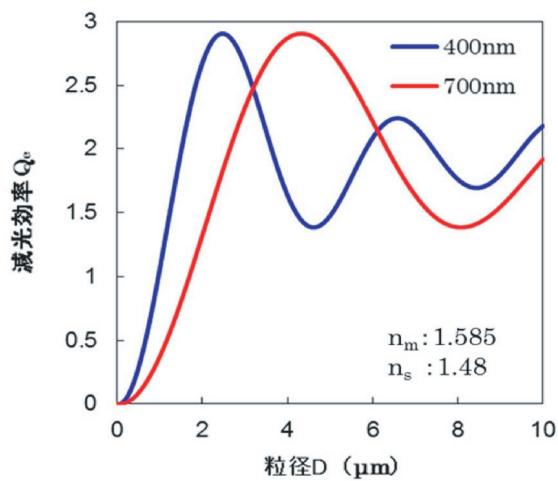


図11 粒径と減光効率 Q_e の関係

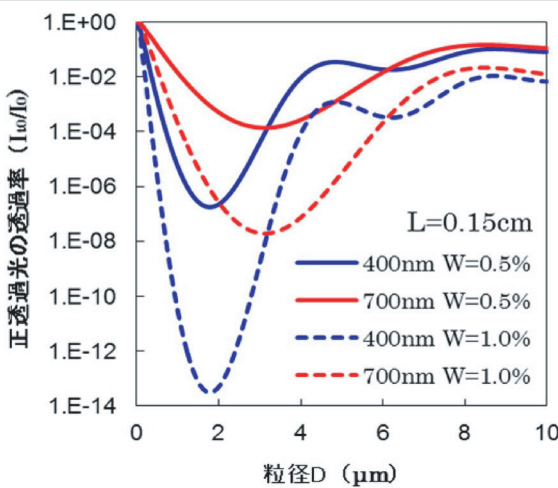


図12 粒径と正透過光の透過率 $I_{\theta=0}$ の関係

この推測を検証するために以下の検討を行った。図13にはDP-S-01及びDP-S-02を拡散剤として用いた拡散板の出射光量をゴニオフォトメーターで測定した結果を示す。DP-S-01は、 $W=0.5\%$ において $\theta=0^\circ$ に $I_\theta/I_{\theta=0}$ のピークが観察された。 $\theta=0^\circ$ におけるピークは、分散度の低下を引き起こしており、拡散板の出射光 I_1 に散乱光ではない正透過光 $I_{\theta=0}$ が多く存在することを示唆している。次に、 $\theta=0^\circ$ に $I_\theta/I_{\theta=0}$ のピークが観察されたDP-S-01を用いた拡散板 ($W=0.5\%$) について、以下の方法を用いて出射光 I_1 の波長依存性を測定した。ゴニオフォトメーターを測定する際、光源の白色光を青色及び赤色のカラーフィルターを用いて制限し、それぞれ短波長及び長波長の光が入射する状態で出射光の出射角依存性を測定した。その結果を図14に示す。短波長の光で測定した場合、 $\theta=0^\circ$ に $I_\theta/I_{\theta=0}$ のピークはほとんど観察されなかった。一方、長波長の光を入射した場合は、白色光の結果と比較してさらに大きい $I_\theta/I_{\theta=0}$ のピークが観察さ

れた。この結果は、図12で予測された長波長の光 (700nm) が短波長の光 (400nm) と比較して正透過光をより透過する ($I_{\theta=0}/I_0$ が高い) 結果とよく一致した。そのため、分散度の低下を引き起こす $\theta=0^\circ$ の特徴的な透過光は、拡散板で散乱されずに透過した長波長の正透過光が主要因であると考えられる。以上の結果から、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のDP-S-01及びDP-S-016を用いた拡散板が高T.t.の領域で分散度が低下した原因は、粒径低下に伴い、長波長の正透過光 $I_{\theta=0}$ の割合が増加したため、高T.t.の領域で分散度が低下したと結論づけた。

一方、DP-S-01においても粒子の重量濃度 (W) の増加に伴い、 $\theta=0^\circ$ における $I_\theta/I_{\theta=0}$ のピークが消失し、図13中の $W=1.0\%$ に見られるように滑らかなグラフとなる (正透過光がなくなる)。正透過光が見られない状態では、同添加量においてDP-S-01がDP-S-02より分散度が高く、拡散効率も高い (図4、13参照)。この理由は、①粒径が小さくなるに従いサイズパラメーター α も小さくなり、広がった拡散光となるため (図10参照) 及び、②粒子数が多いため散乱された光が他の粒子で再度散乱される確率が高いためと推測している。

DP-S-02と市販アクリル系Aを比較した場合、体積平均粒径は比較的近い値であるが、粒度分布が広いアクリル系拡散剤AはDP-S-02より拡散性能、拡散効率共に劣る。この理由は、基本的に上記と同じ考え方が適用できると考えている。粒度分布が広がるにつれて、最適粒径より大きい粒子と小さい粒子の割合が増加する。大粒径の粒子は、粒子数低減により拡散効率の低下を引き起こすと考えられる。一方、小粒径の粒子は、拡散されずに透過する正透過光の割合が多いため高T.t.で分散度低下を引き起こす。市販アクリル系Aを用いた拡散板は、この上記2点の理由によって、拡散効率及び拡散性能の低下を引き起こしたと考えられる。ただし、「どの程度の (どのような) 粒度分布の広がりであれば、拡散性能は悪化しないか?」については、現状まだ定量的に明らかになっておらず、今後の課題である。

現行の多分散アクリル系拡散剤は、高T.t.領域で急激な分散度の低下を抑制するために、平均粒径が最適粒径よりやや大きなものを使用されている。これは、最適粒径より小さい粒子の割合を減らすためであり、結果的に拡散効率の悪化を招いている。その結果として、当社が開発した単分散アクリル微粒子DP-S-02は、現行の懸濁重合で製造された $3\sim 5\mu\text{m}$ 多分散アクリル系拡散剤と比較して良好な拡散性能を維持したまま50%の添加量低減を可能にしたと考えている。

引用文献

- 1) 別所誠, 清水恵一 東芝レビュー, **65**(7), 2 (2010).
- 2) 日経エレクトロニクス, no.1083, 51 (2012).
- 3) Y. Almog, S. Reich, M. Levy, *Br. Polym. J.*, **14**, 131 (1982).
- 4) 蒲池幹治、遠藤剛編, 川口春馬, “ラジカル重合ハンドブック”, エヌ・ティー・エス (1999) pp. 264~271.
- 5) 蒲池幹治、遠藤剛編, 大久保政芳, “ラジカル重合ハンドブック”, エヌ・ティー・エス (1999) pp. 278~283.
- 6) A. J. Paine, *Macromolecules*, **23**, 3109 (1990).
- 7) 松崎英男, 東亜合成グループ研究年報, **13**, 9 (2010).
- 8) S. Bäumer, “Handbook of Plastic Optics”, John Willey and Sons, Inc., New York (2005) p. 140.
- 9) G. Mie, *Ann. der Phys.*, **25**, 377 (1908).
- 10) 高分子学会編, 小池康博, 多加谷明広, “フォトニクスポリマー”, 共立出版 (2004) pp. 57~79.
- 11) 前川智博, 金光昭佳, 真鍋健二, 住友化学技術誌, **I**, 30 (1997)
- 12) 安藤伸治, 劉金剛, 上田充, 成形加工, **20**, 170 (2008).

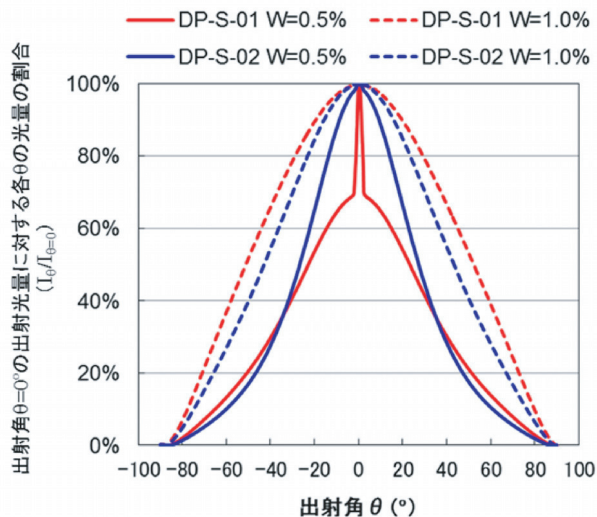


図13 ゴニオフォトメーターで測定した透過光の角度依存性

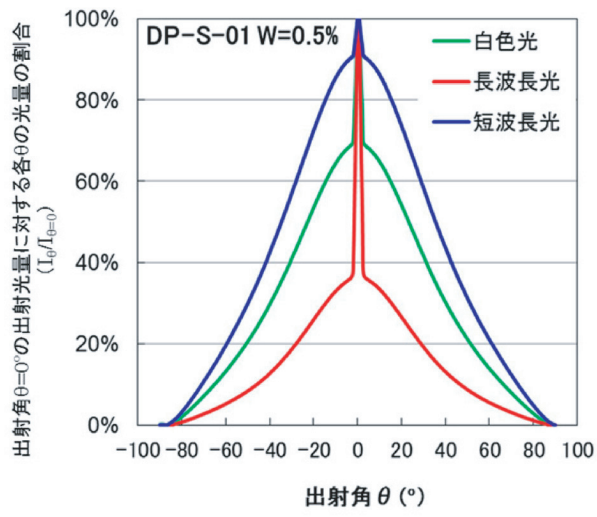


図14 ゴニオフォトメーターで測定した透過光の波長依存性

5. まとめ

分散重合法を用いて作製した単分散架橋アクリル微粒子について、粒径の最適化を行うことで拡散効率・拡散性能共に優れたPC拡散板用拡散剤を開発した。開発した拡散剤は、現行使用されている多分散アクリル系拡散剤と比較して添加量を半減できることが明らかになった。本技術により、LED照明カバーとして使用されるPC拡散板の難燃性や耐衝撃性等の各種物性を飛躍的に向上することが期待できる。また最適化した粒径は、ミー散乱から予測した粒径とよく一致した。そのため、樹脂と粒子の屈折率が既知であれば、PCに限定されず各種拡散板において簡易に最適粒径が予測可能であることが推測され、単分散微粒子製造技術と組み合わせることで様々な用途で高品質化、低コスト化に貢献することが期待される。