

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5764033号  
(P5764033)

(45) 発行日 平成27年8月12日(2015.8.12)

(24) 登録日 平成27年6月19日(2015.6.19)

(51) Int. Cl. F I  
**G O 2 B 1/02 (2006.01)** G O 2 B 1/02  
**C O 8 J 9/28 (2006.01)** C O 8 J 9/28 C E R

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-222982 (P2011-222982)	(73) 特許権者	000236436
(22) 出願日	平成23年10月7日(2011.10.7)		浜松ホトニクス株式会社
(65) 公開番号	特開2013-83766 (P2013-83766A)		静岡県浜松市東区市野町1126番地の1
(43) 公開日	平成25年5月9日(2013.5.9)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成26年6月2日(2014.6.2)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100113435
			弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100124291
			弁理士 石田 悟
		(74) 代理人	100160897
			弁理士 古下 智也
		(72) 発明者	山中 孝彦
			静岡県浜松市東区市野町1126番地の1 浜松ホトニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ミクロ相分離構造体フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

空孔が選択的に形成されたマイクロドメインを有するマイクロ相分離構造体フィルムの製造方法であって、

ブロック共重合体、光重合性モノマー、光重合開始剤及び可塑剤を含有する溶液に光を照射し前記光重合性モノマーを光重合させて樹脂フィルムを得る工程と、

前記可塑剤を溶解可溶な溶媒を前記樹脂フィルムに染み込ませて前記可塑剤を前記樹脂フィルムから除去する工程と、

前記溶媒を前記樹脂フィルムから除去して前記マイクロ相分離構造体フィルムを得る工程と、を備え、

前記ブロック共重合体が、第1のポリマー鎖及び第2のポリマー鎖を有し、

前記樹脂フィルムが、前記第1のポリマー鎖を含有する第1のマイクロドメインと、前記第2のポリマー鎖を含有する第2のマイクロドメインと、を含むマイクロ相分離構造を有し、

前記第1のポリマー鎖に対する前記溶媒の相溶性が、前記第2のポリマー鎖に対する前記溶媒の相溶性よりも高く、

前記空孔が前記第2のマイクロドメインよりも前記第1のマイクロドメインに選択的に形成される、マイクロ相分離構造体フィルムの製造方法。

【請求項2】

前記ブロック共重合がポリスチレン - b - ポリ(tert-ブチルメタクリレート)である、請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項 3】

前記溶媒がアルコールである、請求項 2 に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

前記アルコールの炭素数が 1 ~ 4 である、請求項 3 に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

前記アルコールが、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、tert - ブチルアルコール、2 - メチル - 1 - プロパノール、2 - ブタノール及び 2 - メチル - 2 - プロパノールからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項 4 に記載の製造方法。

## 【請求項 6】

前記第 1 のマイクロドメイン及び前記第 2 のマイクロドメインがラメラ状である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、マイクロ相分離構造体フィルムの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ブロック共重合体が自己組織化することで形成されるマイクロ相分離構造を屈折率周期構造として利用したホトニック結晶および構造発色体が知られている（例えば特許文献 1 ~ 3）。特許文献 1 ~ 3 に記載されている屈折率周期構造は、マイクロ相分離構造を形成するブロック共重合体の構成ブロック鎖の屈折率が互いに異なることにより形成されており、これによりホトニック結晶の光学特性を発現し、構造発色を呈している。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】国際公開第 2008 / 047514 号パンフレット

【特許文献 2】特許第 3233883 号

【特許文献 3】特許第 4581377 号

【特許文献 4】特許第 3227109 号

## 【非特許文献】

## 【0004】

【非特許文献 1】Adv. Mater. 2002, 14, No. 24, December 17 "Bicontinuous Cubic Block Copolymer Photonic Crystals"

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

マイクロ相分離構造を利用した従来のホトニック結晶には、半導体材料や無機材料を用いたホトニック結晶と比較して構成ブロック鎖間の屈折率差が小さく、十分な光学特性が得られないという問題がある。マイクロ相分離構造を構造発色体の屈折率周期構造として利用した場合も同様に、屈折率差が小さく反射率が低いため、誘電体多層膜のような色鮮やかな金属光沢を得ることが難しい。しかしながら、マイクロ相分離構造を利用したホトニック結晶の屈折率差を増大させる試みは殆ど行なわれておらず、上記非特許文献 1 に示す程度である。非特許文献 1 では、マイクロ相分離構造の 1 成分をエッチングによって除去して、ポリマー鎖と空気とから構成される屈折率周期構造とすることで屈折率差の増大を図っている。しかし、非特許文献 1 の方法では、マイクロ相分離構造の 1 成分のみを選択的にエッチング可能なブロック共重合体成分に限られ、また、エッチング処理可能なマイクロ相分離構造の形態にも制限があり、更に、大掛かりな真空ドライエッチング装置が必要である。マイクロ相分離構造を利用したホトニック結晶および構造発色体の屈折率差を増大させる方

10

20

30

40

50

法としては、非特許文献1のようにマイクロ相分離構造の1成分中に空孔を導入することが有効ではあるが、屈折率差を容易に増大させることができる方法は未だ見出されていない。

【0006】

一方、マイクロ相分離構造の1成分中に空孔を導入する方法として、上記特許文献4に記載されている方法も知られている。特許文献4では、溶液キャスト法によりマイクロ相分離構造体を得る際にマイクロ相分離構造の1成分のみに相溶するポリマー、オリゴマー、モノマー等の添加成分を添加して溶液キャストフィルムを作製した後、当該添加成分が溶解可能な溶媒で添加成分を抽出する方法が開示されている。しかしながら、本発明者は、特許文献4の方法により屈折率差の増大を検証したが、添加成分の溶出過程においてフィルムが溶解する等して変形し、形成したマイクロ相分離構造が大きく乱れてしまい光学特性が低下することを見出した。

10

【0007】

本発明は、上記課題を解決しようとするものであり、優れた光学特性を有するマイクロ相分離構造体フィルムを容易に得ることが可能なマイクロ相分離構造体フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係るマイクロ相分離構造体フィルムの製造方法は、空孔が選択的に形成されたマイクロドメインを有するマイクロ相分離構造体フィルムの製造方法であって、ブロック共重合体、光重合性モノマー、光重合開始剤及び可塑剤を含有する溶液に光を照射し光重合性モノマーを光重合させて樹脂フィルムを得る工程と、可塑剤を溶解可溶な溶媒を樹脂フィルムに染み込ませて可塑剤を樹脂フィルムから除去する工程と、溶媒を樹脂フィルムから除去して上記マイクロ相分離構造体フィルムを得る工程と、を備え、ブロック共重合体が、第1のポリマー鎖及び第2のポリマー鎖を有し、樹脂フィルムが、第1のポリマー鎖を含有する第1のマイクロドメインと、第2のポリマー鎖を含有する第2のマイクロドメインと、を含むマイクロ相分離構造を有し、第1のポリマー鎖に対する溶媒の相溶性が、第2のポリマー鎖に対する溶媒の相溶性よりも高く、空孔が第2のマイクロドメインよりも第1のマイクロドメインに選択的に形成される。

20

【0009】

本発明では、ブロック共重合体、光重合性モノマー、光重合開始剤及び可塑剤を含有する溶液に光を照射して光重合性モノマーを光重合させることにより、可塑剤を含有する樹脂フィルムが得られる。このような樹脂フィルムでは、樹脂フィルムが可塑剤を含有することにより、マイクロ相分離構造を保持し易いと共に、フィルムの力学的特性を向上させることができる。また、上記樹脂フィルムでは、光重合性モノマーの光重合によってブロック共重合体の3次元架橋が進行していることにより、可塑剤を溶解可溶な溶媒を樹脂フィルムに染み込ませる場合であっても、樹脂フィルムが変形することが抑制されている。

30

【0010】

そして、本発明では、可塑剤を溶解可溶な溶媒を樹脂フィルムに染み込ませて可塑剤を樹脂フィルムから除去することにより、樹脂フィルム中の可塑剤が溶媒によって溶出すると共に、樹脂フィルムにおける可塑剤が存在していた空間に溶媒が取り込まれることとなる。その後、樹脂フィルム中に残存する溶媒を樹脂フィルムから除去することにより、溶媒が存在していた空間に空孔が形成される。これにより、空孔が形成されたマイクロドメインを有するマイクロ相分離構造体フィルムが得られる。

40

【0011】

また、本発明では、ブロック共重合体が、第1のポリマー鎖及び第2のポリマー鎖を有し、樹脂フィルムが、第1のポリマー鎖を含有する第1のマイクロドメインと、第2のポリマー鎖を含有する第2のマイクロドメインと、を含むマイクロ相分離構造を有している。ここで、樹脂フィルムにおける一のマイクロドメインのみ、例えば第1のマイクロドメインのみが可塑剤を含有する場合、第1のマイクロドメインのみに空孔が形成されるため、空孔が第2

50

のマイクロドメインよりも第1のマイクロドメインに選択的に形成される。

【0012】

一方、本発明では、樹脂フィルムにおける第1のマイクロドメイン及び第2のマイクロドメインの双方が可塑剤を含有する場合においても、下記のとおり空孔が選択的に形成される。すなわち、まず、本発明では、第1のポリマー鎖に対する溶媒の相溶性が第2のポリマー鎖に対する溶媒の相溶性よりも高い。この場合、第1のポリマー鎖を含む第1のマイクロドメインでは、第1のマイクロドメインに溶媒が染み込むと、ポリマー鎖と溶媒との接触を促進するように、溶媒が占有する空間が拡大する傾向がある。これにより、溶媒が占有する空間の大きさは、第2のマイクロドメインよりも第1のマイクロドメインの方が大きくなる傾向がある。その後、溶媒を樹脂フィルムから除去することにより、溶媒が占有していた空間が空孔として形成される。これにより、第1のマイクロドメイン及び第2のマイクロドメインのそれぞれに空孔が形成されるものの、第1のマイクロドメインに形成された空孔は、第2のマイクロドメインに形成された空孔よりも大きくなる。したがって、空孔が第2のマイクロドメインよりも第1のマイクロドメインに選択的に形成される。

10

【0013】

本発明では、上記のとおり、空孔が第2のマイクロドメインよりも第1のマイクロドメインに選択的に形成される。これにより、第1のマイクロドメインにおける屈折率を選択的に変化させることが可能であり、第1のマイクロドメイン及び第2のマイクロドメインの屈折率差を容易に大きくすることができる。したがって、本発明では、優れた光学特性を有するマイクロ相分離構造体フィルムを容易に得ることができる。このようなマイクロ相分離構造体フィルムでは、例えば、当該フィルムの反射率を増加させることが可能であり、フィルムに金属光沢を付与することができる。

20

【0014】

ブロック共重合は、ポリスチレン - b - ポリ(tert-ブチルメタクリレート)であることが好ましい。この場合、優れた光学特性を有するマイクロ相分離構造体フィルムを更に容易に得ることができる。

【0015】

ブロック共重合がポリスチレン - b - ポリ(tert-ブチルメタクリレート)である場合において、溶媒は、アルコールであることが好ましい。また、アルコールの炭素数は、1~4であることが好ましい。さらに、アルコールは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール及び2-メチル-2-プロパノールからなる群より選ばれる少なくとも一種であることがより好ましい。これらの場合、優れた光学特性を有するマイクロ相分離構造体フィルムを更に容易に得ることができる。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、優れた光学特性(例えば反射率、透過ブロック特性)を有するマイクロ相分離構造体フィルムを容易に得ることができる。このようなマイクロ相分離構造体フィルムは、光学フィルタや構造色材料として有用である。構造色材料は、例えば、可視光範囲に構造色を有するものである。

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一実施形態に係るマイクロ相分離構造体フィルムの製造方法により得られるマイクロ相分離構造体フィルムを示す図である。

【図2】実施例1~3のマイクロ相分離構造体フィルムのSEM写真である。

【図3】比較例2~4のマイクロ相分離構造体フィルムのSEM写真である。

【図4】マイクロ相分離構造体フィルムの反射分光スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の好適な実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

50

## 【0019】

## &lt;マイクロ相分離構造体フィルム&gt;

図1は、本実施形態に係るマイクロ相分離構造体フィルムの製造方法により得られるマイクロ相分離構造体フィルムを示す図である。図1(a)は、マイクロ相分離構造体フィルムの斜視図であり、図1(b)は、図1(a)のI b - I b線に沿った模式断面図である。図1に示すマイクロ相分離構造体フィルム10(以下、「フィルム10」という。)は、互いに略平行に対向する表面(一方の主面)10a及び裏面(他方の主面)10bを有している。フィルム10の厚さは、例えば10~300 $\mu$ mである。フィルム10の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、円形であってもよく(図1(a))、矩形であってもよい。

10

## 【0020】

フィルム10は、例えば高分子ホトニック結晶によって形成された構造発色体である。高分子ホトニック結晶は、ブロック共重合体(高分子ブロック共重合体)を含有している。「ブロック共重合体」とは、2種以上のポリマー鎖(構成ブロック鎖、セグメント)が結合した共重合体であり、例えば、モノマーAを構造単位とする第1のポリマー鎖と、モノマーBを構造単位とする第2のポリマー鎖とがポリマー鎖の末端同士で結合した共重合体が挙げられる。

## 【0021】

ブロック共重合体としては、例えば、ポリスチレン-b-ポリ(メチルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(エチルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(プロピルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(*tert*-ブチルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(*n*-ブチルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(イソプロピルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(ペンチルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(ヘキシルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(デシルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(ドデシルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(メチルアクリレート)、ポリスチレン-b-ポリ(*tert*-ブチルアクリレート)、ポリスチレン-b-ポリブタジエン、ポリスチレン-b-ポリイソプレン、ポリスチレン-b-ポリジメチルシロキサン、ポリブタジエン-b-ポリジメチルシロキサン、ポリイソプレン-b-ポリジメチルシロキサン、ポリビニルピリジン-b-ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルピリジン-b-ポリ(*tert*-ブチルメタクリレート)、ポリビニルピリジン-b-ポリブタジエン、ポリビニルピリジン-b-イソプレン、ポリブタジエン-b-ポリビニルナフタレン、ポリビニルナフタレン-b-ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルナフタレン-b-ポリ(*tert*-ブチルメタクリレート)等の2元ブロック共重合体、及び、ポリスチレン-b-ポリブタジエン-b-ポリ(メチルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリブタジエン-b-ポリ(*tert*-ブチルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリイソプレン-b-ポリ(メチルメタクリレート)、ポリスチレン-b-ポリイソプレン-b-ポリ(*tert*-ブチルメタクリレート)等の3元ブロック共重合体などが挙げられる。なお、ブロック共重合体は、ポリマー鎖間で屈折率が異なれば上記に限られるものではない。なお、図1(a)では、フィルム10がブロック共重合体として2元ブロック共重合体を含有する形態を一例として示している。ブロック共重合体の含有量は、フィルム10の全質量基準で例えば7~15質量%である。

20

30

40

## 【0022】

ブロック共重合体の重量平均分子量( $M_w$ )は、構造発色体としての発色性を発現させる周期構造が良好に得られる観点から、 $8.0 \times 10^5$  (g/mol)以上が好ましく、 $9.0 \times 10^5$  (g/mol)以上がより好ましく、 $1.0 \times 10^6$  (g/mol)以上が更に好ましい。ブロック共重合体の重量平均分子量は、構造発色体としての発色性を発現させる周期構造が良好に得られる観点から、 $3.0 \times 10^6$  (g/mol)以下が好ましく、 $2.5 \times 10^6$  (g/mol)以下がより好ましく、 $2.0 \times 10^6$  (g/mol)以下が更に好ましい。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ

50

ィー (GPC) を用いてポリスチレン換算の重量平均分子量として得ることができる。

【0023】

フィルム10は、マイクロ相分離構造13を有している。「マイクロ相分離構造」とは、複数のマイクロドメインが周期的に配置された集合体をいう。「マイクロドメイン」とは、ブロック共重合体の異種のポリマー鎖が互いに混じり合うことなく相分離して形成される相である。

【0024】

マイクロ相分離構造13は、ラメラ状のマイクロドメイン15を含んでいる。マイクロドメイン15は、複数のマイクロドメイン15aと複数のマイクロドメイン15bとを有しており、マイクロドメイン15a及びマイクロドメイン15bは、層状に交互に積層されている。マイクロドメイン15a, 15bのそれぞれは、例えば、表面10a又は裏面10bの少なくとも一方に対して略平行に配向していてもよい。また、マイクロドメイン15a, 15bのそれぞれは、フィルム10の厚さ方向に振幅を有する波状であってもよい。

10

【0025】

フィルム10では、秩序だった特徴的なマイクロドメイン構造をブロック共重合体が形成している。マイクロドメイン15aは、ブロック共重合体の一のポリマー鎖を含んでおり、マイクロドメイン15a同士は、互いに同種のポリマー鎖を含んでいる。また、マイクロドメイン15bは、ブロック共重合体の他のポリマー鎖を含んでおり、互いに同種のポリマー鎖を含んでいる。マイクロ相分離構造13は、マイクロドメイン15a及びマイクロドメイン15bの屈折率が互いに異なっていることにより、マイクロドメイン15aとマイクロドメイン15bとが交互に積層されて形成された屈折率周期構造を有している。

20

【0026】

なお、フィルム10におけるマイクロドメインの形態(モルホロジー)はラメラ状に限定されるものではない。マイクロドメインの形態は、ブロック共重合体の組成に応じて変化し、一のマイクロドメインが他のマイクロドメインからなるマトリックス中に存在する形態であってもよい。このような形態としては、例えば、上記一のマイクロドメインが円柱状であるシリンダー状の形態、上記一のマイクロドメインが球状である形態、上記一のマイクロドメインが網の目構造を有するギロイド状の形態等が挙げられる。

【0027】

本実施形態では、マイクロ相分離構造13において空孔(空隙)17がマイクロドメイン15bよりもマイクロドメイン15aに選択的に形成されている。本実施形態では、例えば、マイクロドメイン15aに空孔17が形成されているのに対し、マイクロドメイン15bには、空孔17が形成されていない。空孔17には、例えば、空気等の気体が満たされている。空孔17の平均孔径は、例えば10~200nmであり、マイクロドメインの空孔率は、例えば5~30体積%である。

30

【0028】

空気等の気体が満たされた空孔が、ブロック共重合体を含むマイクロドメインに形成されることにより、マイクロドメインの屈折率は低下する傾向がある。そのため、本実施形態では、マイクロドメイン15aに空孔17が形成されていることにより、空孔17が形成されていない状態に比してマイクロドメイン15aの屈折率は小さくなる傾向がある。これにより、マイクロドメイン15a及びマイクロドメイン15bの屈折率差を容易に大きくすることができる。マイクロドメイン15a及びマイクロドメイン15bの屈折率差を更に大きくする観点から、マイクロドメインに空孔が形成されていない状態において、空孔17が形成されるマイクロドメイン15aの屈折率は、マイクロドメイン15bの屈折率よりも小さいことが好ましい。また、マイクロドメイン15a及びマイクロドメイン15bの屈折率差を更に大きくする観点から、マイクロドメイン15aに含まれる第1のポリマー鎖の屈折率は、マイクロドメイン15bに含まれる第2のポリマー鎖の屈折率に比して小さいことが好ましい。

40

【0029】

マイクロドメイン15bには、図1(a)に示すように空孔が形成されていなくてもよいが、空孔が形成されていてもよい。マイクロドメイン15bに空孔が形成されている場合、

50

例えばマイクロドメイン 15 a の空孔率がマイクロドメイン 15 b の空孔率よりも高い状態でマイクロドメイン 15 a , 15 b に空孔が形成されることにより、空孔 17 がマイクロドメイン 15 b よりもマイクロドメイン 15 a に選択的に形成されている。

**【0030】**

フィルム 10 を構成する高分子ホトニック結晶は、ブロック共重合体以外の構成成分として、ブロック共重合体及び後述する光重合開始剤を可溶性光重合性モノマーを光重合開始剤の存在下で光重合させて得られる光硬化性樹脂（高分子化合物）を含有している。上記光重合性モノマーとしては、アクリレート及びメタクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

**【0031】**

上記光重合性モノマーとしては、単官能性モノマー又は多官能性モノマーのいずれでもよく、例えばカルボキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコールアクリレート等の単官能モノマー、ジエチレングリコールアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ポリプロピレングレコールジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジシクロペンテニルジアクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート、4,4'-ジアクリロイルオキシスチルベン、ジエチレングリコールメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性ジペンタエリトリールヘキサアクリレート等の多官能モノマーが挙げられる。上記光重合性モノマーとしては、多官能モノマーが好ましく、ジシクロペンタニルアクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリトリールヘキサアクリレートがより好ましい。上記光重合性モノマーは、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。光硬化性樹脂の含有量は、フィルム 10 の全質量基準で例えば 40 ~ 90 質量%である。

**【0032】**

また、フィルム 10 を構成する高分子ホトニック結晶は、ブロック共重合体及び光硬化性樹脂以外に他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、例えば、可塑剤、溶媒等が挙げられる。可塑剤や溶媒としては、フィルム 10 の製造方法において後述する可塑剤や溶媒が挙げられる。

**【0033】**

本実施形態に係るフィルム 10 は、第 1 のポリマー鎖及び第 2 のポリマー鎖を有するブロック共重合体と、光重合性モノマーを光重合させて得られる光硬化性樹脂と、を含有すると共に、第 1 のポリマー鎖を含むマイクロドメイン 15 a と、第 2 のポリマー鎖を含むマイクロドメイン 15 b と、を含むマイクロ相分離構造 13 を有している。このようなフィルム 10 では、光重合性モノマーの光重合によって 3 次元架橋が進行していることにより、マイクロ相分離構造 13 が良好に保持されている。

**【0034】**

そして、フィルム 10 では、空孔 17 がマイクロドメイン 15 b よりもマイクロドメイン 15 a に選択的に形成されている。これにより、空孔 17 が形成されていない状態に比して

10

20

30

40

50

マイクロドメイン15aの屈折率は小さくなる傾向があり、マイクロドメイン15a及びマイクロドメイン15bの屈折率差を容易に大きくすることができる。したがって、フィルム10では、優れた光学特性を得ることができる。

【0035】

<マイクロ相分離構造体フィルムの製造方法>

本実施形態に係るマイクロ相分離構造体フィルムの製造方法は、例えば準備工程、光重合工程、可塑剤溶出工程及び溶媒除去工程をこの順に備えている。

【0036】

準備工程では、まず、上記ブロック共重合体を重合する。ブロック共重合体の重合方法としては、例えばリビングアニオン重合等が挙げられる。マイクロドメインの形態(モルホロジー)は、重合時のモノマー仕込み量を制御する等により調整することができる。

10

【0037】

次に、例えば、上記ブロック共重合体及び光重合開始剤を可溶性上記光重合性モノマーにブロック共重合体及び光重合開始剤を溶解させた後に、当該光重合性モノマーと可塑剤とを混合して、ブロック共重合体、光重合開始剤、光重合性モノマー及び可塑剤を含有するポリマー溶液を調製する。このようなポリマー溶液を調製した段階において、例えば、ブロック共重合体の自己組織化によりマイクロ相分離構造が形成されている。

【0038】

ポリマー溶液中のブロック共重合体の含有量は、作製プロセスにおいて粘度を下げるために加熱する必要が無く、室温においてある程度低粘度で流動性を有するポリマー溶液とする観点から、ポリマー溶液の全質量基準で3~30質量%が好ましく、5~20質量%がより好ましく、7~15質量%が更に好ましい。ブロック共重合体の含有量が3質量%未満であると、マイクロ相分離構造を形成する際の偏析力が減少する傾向があり、マイクロ相分離構造の規則性が低下する傾向がある。ブロック共重合体の含有量が30質量%を超えると、偏析力は増大するものの、粘度が増加するため、流動場印加による配向制御が難化する傾向がある。

20

【0039】

光重合性モノマーとしては、上述した光重合性モノマーを用いることができる。ポリマー溶液中の光重合性モノマーの含有量は、ポリマー溶液の全質量基準で例えば40~90質量%である。

30

【0040】

光重合開始剤は、活性光線照射により活性化し得る重合開始剤である。光重合開始剤としては、活性光線の照射により分子が開裂してラジカルとなり、光重合性を有するポリマー又はモノマーとラジカル重合反応を引き起こすことにより、材料を高分子量化(架橋)させてゲル化を進行させるラジカル型光重合開始剤が挙げられる。光重合開始剤としては、ベンジルジメチルケタール、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン等が挙げられ、具体的には、IRGACURE 651(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。光重合開始剤の含有量は、光重合性モノマーの全質量基準で例えば0.05~0.5質量%である。

40

【0041】

可塑剤は、可塑剤溶出工程で使用する溶媒に溶解するものであればよく、常温において固体状及び液状のいずれであってもよい。また、溶媒は、光重合性モノマーに対する溶解性が低いことが好ましい。可塑剤としては、例えば、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル、アジピン酸エステル、リン酸エステル、トリメリット酸エステル及びクエン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。これらの中でも、高規則性のマイクロ相分離構造を形成させる観点から、フタル酸エステルが好ましい。また、可塑剤は、ブロック共重合体のそれぞれのポリマー鎖に対する相溶性に差があってもよい。可塑剤の含有量は、溶媒処理によって空孔を導入し易くなる観点から、ポリマー溶液の全質量基準で5~60質量%が好ましく、10~50質量%がより好ましく、20~40質量%

50



が更に好ましい。可塑剤の含有量が5質量%未満であると、十分な空孔を導入することが困難となる傾向がある。可塑剤の含有量が60質量%を超えると、ミクロ相分離構造体フィルム of 力学的強度が低下する傾向がある。

【0042】

光重合工程では、ポリマー溶液を所望の形状に成形した後に、ポリマー溶液に活性光線（例えば紫外線）を照射することによりポリマー溶液中の光重合性モノマーを光重合させて樹脂フィルムを得る。この場合、光重合性モノマーの3次元的な架橋反応が進行し、簡易な方法でミクロ相分離構造を固定化することができる。活性光線の強度は、例えば1000~2000  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  である。なお、ポリマー溶液に活性光線を照射する前に、ポリマー溶液にずり流動場等を印加して、ミクロドメインの配向性を調整してもよい。

10

【0043】

可塑剤溶出工程では、可塑剤を可溶性溶媒を樹脂フィルムに接触させて溶媒を樹脂フィルムに染み込ませることにより、樹脂フィルムのミクロドメイン中に含まれる可塑剤を溶媒に溶解させて溶出させる。溶媒を樹脂フィルムに染み込ませる方法としては、樹脂フィルムを溶媒に浸漬する方法、溶媒を樹脂フィルムに吹き付ける方法、樹脂フィルムの主体に溶媒を滴下する方法等が挙げられる。なお、可塑剤溶出工程後において、可塑剤の一部が樹脂フィルム内に残存していてもよい。

【0044】

溶媒としては、ブロック共重合体のポリマー鎖の少なくとも一つに対して相溶性を有する溶媒を用い、ブロック共重合体の第1のポリマー鎖に対する相溶性と第2のポリマー鎖に対する相溶性とが互いに異なる溶媒を用いる。すなわち、第1のポリマー鎖に対する溶媒の相溶性は、第2のポリマー鎖に対する溶媒の相溶性よりも高い。

20

【0045】

溶媒としては、可塑剤を好適に溶解可能である観点から、有機溶媒が挙げられる。また、溶媒としては、効果的にミクロドメイン間の屈折率差を増大させる観点から、空孔が形成されるミクロドメインに含まれるポリマー鎖と相溶し易い溶媒が好ましく、例えば、第2のポリマー鎖に比して第1のポリマー鎖に相溶し易い溶媒を用いることが好ましい。

【0046】

また、溶媒としては、溶媒除去工程において空孔の大きさを維持しつつ溶媒を除去し易いため効果的に空孔を導入することができる観点から、沸点が低く揮発性が高い溶媒が好ましく、例えば沸点が100以下の溶媒がより好ましい。

30

【0047】

溶媒としては、ブロック共重合体がポリスチレン-b-ポリ(tert-ブチルメタクリレート)の場合、アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール等がより好ましく、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールが更に好ましい。これらの溶媒は、ポリ(tert-ブチルメタクリレート)に対する相溶性がポリスチレンに対する相溶性に比して高い傾向がある。上記アルコールの炭素数は、1~4が好ましく、1~3がより好ましい。アルコールの炭素数が4を超えると、沸点が高くなり良好に空孔を導入することが困難となる傾向がある。

40

【0048】

また、ブロック共重合体がポリスチレン-b-ポリブタジエンの場合、アルカン化合物が好ましく、n-ブタン、2-メチルプロパン、n-ペンタン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルプロパン、n-ヘキサン、n-オクタン、等の低沸点のアルカン化合物がより好ましい。これらの溶媒は、ポリブタジエンに対する相溶性がポリスチレンに対する相溶性に比して高い傾向がある。上記アルカン化合物の炭素数は、4~8が好ましく、5~6がより好ましい。アルカン化合物の炭素数が4未満であると、常温常圧で気体であり、取り扱いが困難となる傾向がある。アルカン化合物の炭素数が8を超えると、沸点が高くなり良好に空孔を導入することが困難となる傾向がある。

50

## 【0049】

本実施形態では、良好な光学特性を得るために、ブロック共重合体の第1のポリマー鎖に対する相溶性と第2のポリマー鎖に対する相溶性とに応じて、ポリマー鎖に対する相溶性に差がある選択溶媒を適宜使用することができる。3元以上のブロック共重合体においても、同様に、各ポリマー鎖の相溶性に応じて溶媒を選択することができる。また、上記溶媒は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。

## 【0050】

溶媒除去工程では、樹脂フィルム中に残存する溶媒を樹脂フィルムから除去する。樹脂フィルムの溶媒の除去方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ブロー等で樹脂フィルムを乾燥して溶媒を樹脂フィルムから除去する。なお、溶媒除去工程後において溶媒の一部が樹脂フィルム内に残存していてもよい。

10

## 【0051】

本実施形態では、上記工程を経ることにより、空孔が形成されたマイクロドメインを有するマイクロ相分離構造体フィルム（例えばフィルム10）を得ることができる。具体的には、可塑剤溶出工程において、樹脂フィルムに接した溶媒が樹脂フィルム内に浸透して可塑剤と接触することにより、可塑剤が溶媒に溶解することとなる。そして、溶媒中に溶解した可塑剤は、溶媒と共にフィルム外に除去されることや、溶媒内を拡散してフィルム外に除去されることにより、樹脂フィルムから溶出する。これにより、樹脂フィルムにおける可塑剤が占有していた空間に溶媒が満たされて、樹脂フィルム中に溶媒が分散した状態となる。

20

## 【0052】

ところで、上記樹脂フィルムは、(a)第1のポリマー鎖を含む第1のマイクロドメインにのみ可塑剤が分散され、第2のポリマー鎖を含む第2のマイクロドメインに可塑剤が分散されていない状態であってもよく、(b)第1のマイクロドメイン及び第2のマイクロドメインのいずれにも可塑剤が分散された状態であってもよい。上記(a)の場合、可塑剤溶出工程において、第1のマイクロドメインの内部にのみ溶媒が残存することとなり、溶媒除去工程において、第1のマイクロドメインに残存する溶媒が樹脂フィルムから除去されることにより、当該溶媒が占有していた空間に空孔が形成される。これにより、第1のマイクロドメインの内部にのみ空孔が形成され、第2のマイクロドメインの内部には空孔が形成されていない状態となる。すなわち、空孔が第2のマイクロドメインよりも第1のマイクロドメインに選択的に形成されることとなる。

30

## 【0053】

上記(b)の場合、可塑剤溶出工程において、第1のマイクロドメイン及び第2のマイクロドメインの双方の内部に溶媒が残存することとなる。この場合、マイクロドメインのそれぞれに対して同等の相溶性を有する溶媒を用いると、溶媒除去工程においてマイクロドメインのそれぞれから溶媒が除去されてマイクロドメインのそれぞれに同程度に空孔が形成されることとなり、マイクロドメイン間の屈折率差を十分に大きくすることが困難となる。

## 【0054】

一方、本実施形態では、第1のポリマー鎖に対する溶媒の相溶性が第2のポリマー鎖に対する溶媒の相溶性よりも高い。この場合、第1のポリマー鎖を含む第1のマイクロドメインでは、第1のマイクロドメインに溶媒が染み込むと、ポリマー鎖と溶媒との接触を促進するように、溶媒が占有する空間が拡大する傾向がある。これにより、溶媒が占有する空間の大きさは、第2のマイクロドメインよりも第1のマイクロドメインの方が大きくなる傾向がある。その後、溶媒除去工程において溶媒が除去されることにより、当該溶媒が占有していた空間が空孔として形成される。これにより、第1のマイクロドメイン及び第2のマイクロドメインのそれぞれに空孔が形成されるものの、第1のマイクロドメインに形成された空孔は、第2のマイクロドメインに形成された空孔よりも大きくなる。したがって、空孔が第2のマイクロドメインよりも第1のマイクロドメインに選択的に形成される。

40

## 【0055】

本実施形態に係るマイクロ相分離構造体フィルムの製造方法では、ブロック共重合体、光

50

重合性モノマー、光重合開始剤及び可塑剤を含有する溶液に光を照射して光重合性モノマーを光重合させることにより、可塑剤を含有する樹脂フィルムが得られる。このような樹脂フィルムでは、樹脂フィルムが可塑剤を含有することにより、マイクロ相分離構造を保持し易いと共に、フィルムの力学的特性（例えば曲げ変形性能）を向上させることができる。また、上記樹脂フィルムでは、光重合性モノマーの光重合によってブロック共重合体の3次元架橋が進行していることにより、可塑剤を溶解可溶な溶媒を樹脂フィルムに接触させる場合であっても、樹脂フィルムが変形することが抑制されている。

【0056】

そして、本実施形態では、上述のとおり、空孔17がマイクロドメイン15bよりもマイクロドメイン15aに選択的に形成されたフィルム10が得られる。このようなフィルム10は、空孔17が形成されていない状態に比してマイクロドメイン15aの屈折率は小さくなる傾向があり、マイクロドメイン15a及びマイクロドメイン15bの屈折率差を容易に大きくすることができる。したがって、フィルム10では、優れた光学特性を有するフィルム10を容易に得ることができる。

10

【実施例】

【0057】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0058】

<構造発色フィルムの作製>

20

(実施例1)

ブロック共重合体として、ポリスチレン-b-ポリ(tert-ブチルメタクリレート)(PS-b-P(t-BuMA)、重量平均分子量 $1.8 \times 10^6$  [g/mol]、組成PS:P(t-BuMA)=49:51 [vol%])を真空下リビングアニオン重合により合成した。次に、光重合性モノマーである1,6-ヘキサンジオールアクリレート(別名「1,6-ビス(アクリロイルオキシ)ヘキサン」と、可塑剤であるフタル酸ジオクチルとを質量比70:30で含有する混合溶媒に、上記ブロック共重合体を混合物の全質量基準で10.0質量%となるように溶解させて混合物を得た。また、1,6-ヘキサンジオールアクリレートの含有量に対して0.3質量%となるように、光重合開始剤としてIRGACURE 651(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)を混合物に添加してポリマー溶液を得た。このポリマー溶液には、ラメラ状のブロック共重合体マイクロ相分離構造が形成されており、ポリマー溶液は、マイクロ相分離構造の周期構造に起因した構造発色を呈していた。

30

【0059】

厚さ0.08mm、開口部内径40mmのリング状スペーサを円形の石英ガラス板(直径50mm、厚さ1.0mm)の主面上に配置した後、上記ポリマー溶液をスペーサの開口部内に滴下した。続いて、上記と同様の円形の石英ガラス板をスペーサ上に配置し、ポリマー溶液を石英ガラス板で上下に挟み、円形の膜状に展開させた。

【0060】

その後、5分間紫外線をポリマー溶液に照射( $1200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ )してポリマー溶液を硬化させ、可塑剤を含有したマイクロ相分離構造を有する樹脂フィルムを得た。

40

【0061】

可塑剤を含有する樹脂フィルムをメタノール(溶媒)に浸漬し、15時間放置してフィルム中の可塑剤を溶出させた。その後、フィルムを溶媒から取り出し、ブローで溶媒を乾燥させて構造発色フィルムを得た。

【0062】

乾燥後、メタノール処理したフィルムに強いミラー状の金属光沢が観察された。フィルムは、光重合性モノマーの3次元的な架橋により固定化されているため、フィルムが溶媒に溶解する等の大きな形状変化は確認されなかった。浸漬前後の質量比較から、フィルム中に含有していた可塑剤分の質量減少が観察され、可塑剤溶出が確認された。また、体積

50

収縮も観察された。構造発色フィルムの厚さは0.075mmであった。

【0063】

(実施例2)

まず、実施例1と同様の手法により樹脂フィルムを得た。次に、メタノールに代えてエタノールを用いた点を除いて実施例1と同様の手法により溶媒処理(可塑剤溶出処理)を樹脂フィルムに施し、構造発色フィルムを得た。

【0064】

エタノール処理したフィルムに強いミラー状の金属光沢が観察された。フィルムが溶媒に溶解する等の大きな形状変化は確認されなかった。フィルム中に含有していた可塑剤分の質量減少が観察され、可塑剤溶出が確認された。また、体積収縮も観察された。構造発色フィルムの厚さは0.075mmであった。

10

【0065】

(実施例3)

まず、実施例1と同様の手法により樹脂フィルムを得た。次に、メタノールに代えてtert-ブチルアルコールを用いた点を除いて実施例1と同様の手法により溶媒処理を樹脂フィルムに施し、構造発色フィルムを得た。

【0066】

tert-ブチルアルコール処理したフィルムに強いミラー状の金属光沢が観察された。フィルムが溶媒に溶解する等の大きな形状変化は確認されなかった。フィルム中に含有していた可塑剤分の質量減少が観察され、可塑剤溶出が確認された。また、体積収縮も観察された。構造発色フィルムの厚さは0.075mmであった。

20

【0067】

(比較例1)

まず、実施例1と同様の手法により樹脂フィルムを得た。樹脂フィルムに対して溶媒処理を施すことなく、樹脂フィルムを構造発色フィルムとして準備した。構造発色フィルムには、強いミラー状の金属光沢が観察されなかった。

【0068】

(比較例2)

まず、実施例1と同様の手法により樹脂フィルムを得た。次に、メタノールに代えてn-ヘキサンを用いた点を除いて実施例1と同様の手法により溶媒処理を樹脂フィルムに施し、構造発色フィルムを得た。構造発色フィルムには、強いミラー状の金属光沢が観察されなかった。

30

【0069】

(比較例3)

まず、実施例1と同様の手法により樹脂フィルムを得た。次に、メタノールに代えてアセトンを用いた点を除いて実施例1と同様の手法により溶媒処理を樹脂フィルムに施し、構造発色フィルムを得た。構造発色フィルムには、強いミラー状の金属光沢が観察されなかった。

【0070】

(比較例4)

まず、実施例1と同様の手法により樹脂フィルムを得た。次に、メタノールに代えてテトラヒドロフランを用いた点を除いて実施例1と同様の手法により溶媒処理を樹脂フィルムに施し、構造発色フィルムを得た。構造発色フィルムには、強いミラー状の金属光沢が観察されなかった。

40

【0071】

<構造観察>

溶媒処理後における構造発色フィルムの断面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果を図2,3に示す。図2は、実施例1~3の構造発色フィルムのSEM写真であり、図3は、比較例2~4の構造発色フィルムのSEM写真である。

【0072】

50

溶媒処理により構造発色フィルムに多数の空孔が形成されていることが観察された。ポリ(tert-ブチルメタクリレート)に対する相溶性がポリスチレンに対する相溶性に比して高い溶媒を用いた実施例1~3では、3次元架橋により保持されたマイクロ相分離構造の片側のマイクロドメインに選択的に空孔が形成されていることが観察された(図2)。いずれのポリマー鎖に対しても十分な相溶性を有していない比較例2では、マイクロ相分離構造の片側のマイクロドメインに選択的に空孔が形成されていることが観察されなかった。また、ポリマー鎖に対する相溶性がそれぞれのポリマー鎖について同等である比較例3および4についても、マイクロ相分離構造の片側のマイクロドメインに選択的に空孔が形成されていることが観察されなかった。

【0073】

10

<光学特性評価>

マルチチャンネル分光測光PMA-12(浜松ホトニクス社製)を用いて、構造発色フィルムの反射分光スペクトルを測定した。図4は、構造発色フィルムの反射分光スペクトルを示す図である。溶媒処理によって、フィルムは僅かに収縮するため、反射波長の低波長側へのシフトが観察された。反射率は、実施例1~3において大幅に増大していることが確認された。実施例1~3では、マイクロ相分離構造におけるマイクロドメインの片側成分のみに選択的に空孔が形成されているため、屈折率周期構造の屈折率差が増大して、反射率が増大したものと推測される。一方、比較例1~4では、反射率は小さいものであり、溶媒処理を施しても反射率に大きな変化は観察されなかった。

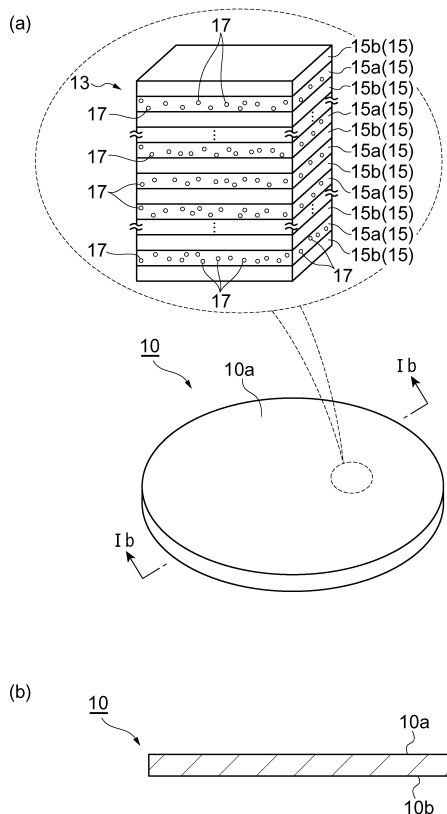
【符号の説明】

20

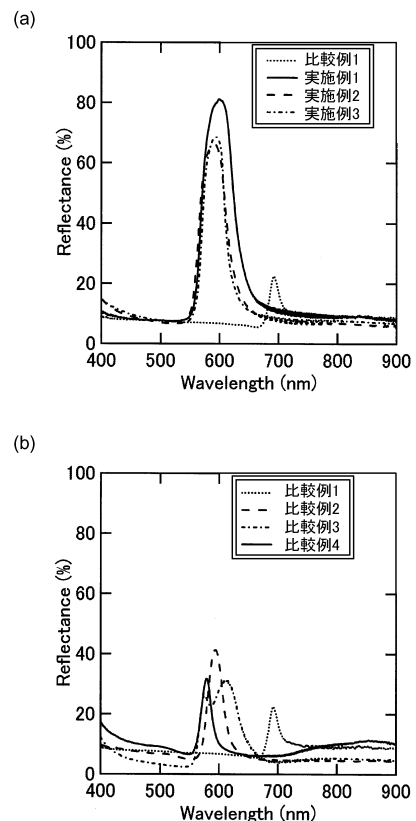
【0074】

10...マイクロ相分離構造体フィルム、13...マイクロ相分離構造、15, 15a, 15b...マイクロドメイン、17...空孔。

【図1】

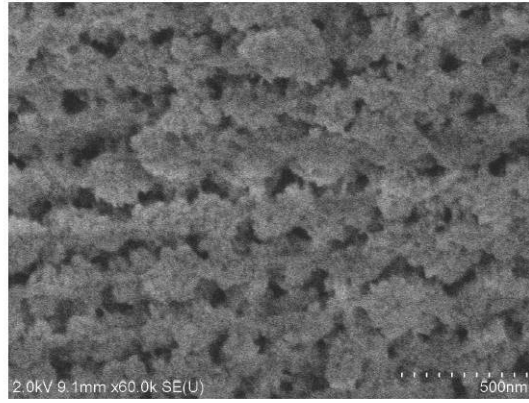


【図4】

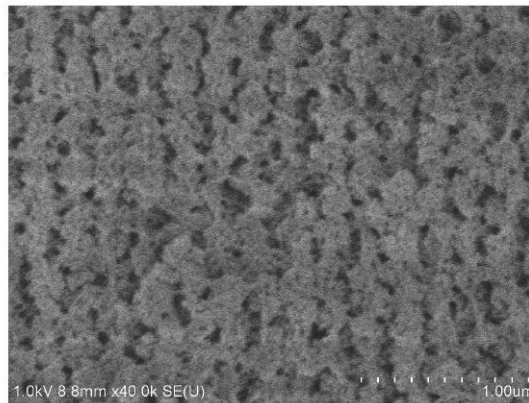


【 図 2 】

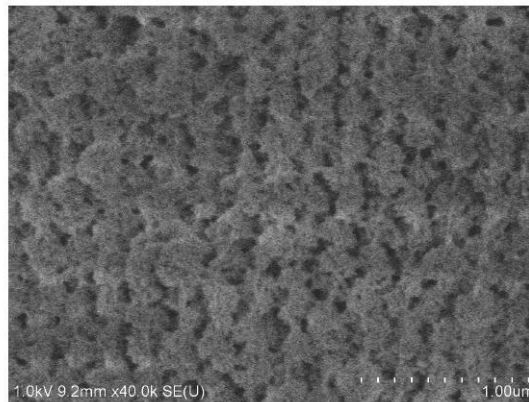
(a)



(b)

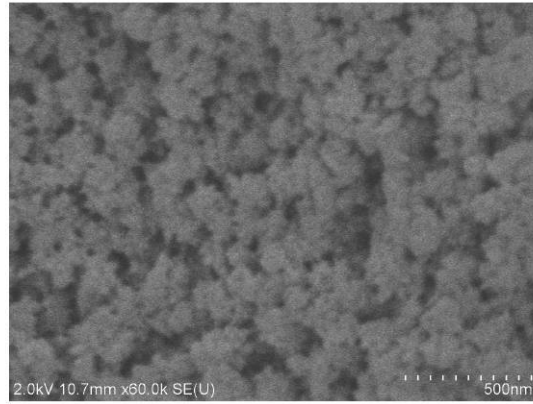


(c)

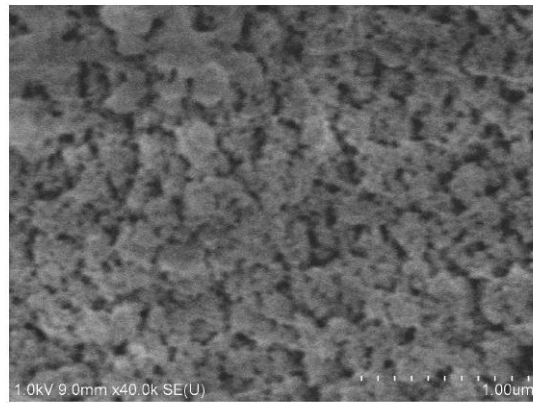


【 図 3 】

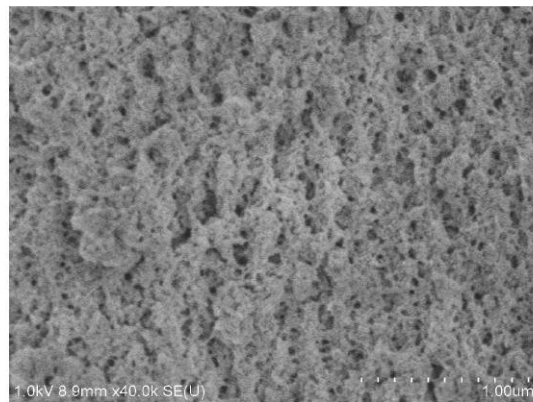
(a)



(b)



(c)



---

フロントページの続き

(72)発明者 原 滋郎

静岡県浜松市東区市野町1126番地の1 浜松ホトニクス株式会社内

審査官 後藤 亮治

(56)参考文献 特開平10-330492(JP,A)  
特開2001-151834(JP,A)  
特開2005-146023(JP,A)  
国際公開第2008/047514(WO,A1)  
特開2008-088392(JP,A)  
国際公開第2010/058789(WO,A1)  
米国特許出願公開第2009/0086208(US,A1)  
特開平11-060891(JP,A)  
特開2008-297467(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/02

C08J 9/28

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)