

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：30118

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550249

研究課題名(和文)光学ポリマーの屈折率制御、屈折率予測

研究課題名(英文)Control and prediction of refractive index for optical polymer

研究代表者

谷尾 宣久 (Tanio, Norihisa)

千歳科学技術大学・総合光科学部・教授

研究者番号：50217121

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマーの屈折率およびその波長依存性(アッベ数)は、Lorentz-Lorenz式に基づき、繰り返し単位の化学構造のみから計算できる。屈折率を計算する際に基盤となるのは、“原子屈折、原子分散値”および“ポリマー固体中での分子鎖パッキング状態”である。本研究では、フッ素、窒素、ベンゼン環およびケイ素の原子屈折および原子分散値、そしてシリコン樹脂の分子鎖パッキング状態を明らかにした。そして、解明した値を用いて計算したフッ素ポリマー、ポリアミド、芳香族ポリマー、およびシリコン樹脂の屈折率とアッベ数は実測値とよく合うことを確認した。

研究成果の概要(英文)：In order to apply amorphous transparent polymer to various optical materials, such as flat panel display, optical disc, optical lens, and optical fiber, the control of refractive index is important. For example, High refractive index and low dispersion are needed for the polymer used for optical lenses, and low refractive index is required for the anti-reflection film used for the flat panel display. Refractive index of optical polymer glass is determined by the packing of molecular chain and the chemical structure of the repeat unit. We clarified uncertain the atomic refraction and atomic dispersion value experimentally. In this study, we clarified atomic refraction and atomic dispersion for fluorine, nitrogen, phenyl group, and silicon.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：光学ポリマー 屈折率制御 屈折率予測 屈折率 アッベ数 原子屈折 原子分散 分子鎖パッキング状態

1. 研究開始当初の背景

(1) 情報の表示、記録、伝送を担う光技術分野にポリマーが利用され、その機能が高度化してくると、様々な場面で屈折率を精密に制御する必要が生じてくる。例えば、レンズ材料としては、高屈折率で低分散なポリマーの開発が求められている。一方、ディスプレイ用反射防止膜や光ファイバーのクラッド材には低屈折率なポリマーが必要である。

(2) ポリマーの屈折率は、分子鎖のパッキング状態と化学構造で決定される。我々は、Lorentz-Lorenz 式に基づき、ポリマーの繰り返し単位の化学構造のみから屈折率およびその波長依存性（アッペ数）を計算する方法を提案した。そして、この屈折率計算法に基づき、繰り返し単位を構成する原子の種類とその数を入力するのみで、ポリマーの屈折率 n およびアッペ数 v_D が表示される屈折率予測システムを作成した。

(3) ポリマーの屈折率を化学構造から計算するためには原子屈折および原子分散値が必須であるが、これらの値が報告されている原子の種類は多くない。また、非晶性線形ポリマー以外の架橋性ポリマー、結晶性ポリマーなどの種々のポリマー固体の屈折率を計算するためには、ポリマー固体中での分子鎖パッキング状態を知る必要がある。

2. 研究の目的

(1) ポリマーの屈折率を計算する際に基盤となる“原子屈折、原子分散値”および“ポリマー固体中での分子鎖パッキング状態”を決定、解明することにより、提案している屈折率予測法を、様々な化学構造、結合様式をもつ光学ポリマーに対応できるように発展させることを目的とした。

(2) 光学ポリマーの屈折率予測に必要な原子および原子団について、原子屈折および原子分散値をポリマーの屈折率精密測定から決定する。具体的には、低屈折率化、高透明化に有利となるフッ素（F）、シリコン樹脂を構成するケイ素（Si）などの原子、フェニル基、アミド基などの原子団の原子屈折および原子分散値の決定を行う。

(3) 透明光学樹脂には、非晶性の線状ポリマーの他、架橋構造を持つ架橋性樹脂、結晶性ポリマー、また、無機系ポリマーであるシリコン樹脂等、種々のポリマーが用いられている。本研究では、種々の結合様式、分子鎖凝集状態を持つポリマー固体の分子鎖パッキング状態を解明する。

3. 研究の方法

(1) 光学ポリマーの屈折率予測に必要な原子屈折および原子分散値を精密屈折率測定から決定した。また、ポリマー固体の分子鎖

パッキング状態を精密密度測定より解明した。そして、決定した原子屈折、原子分散値およびパッキング係数を用いてポリマーの屈折率を繰り返し単位の化学構造から計算し、実測値との比較を行い、屈折率予測法の適用性を検証した。

(2) 精密屈折率測定は、プリズムカプラ（メトリコン社製、モデル 2010）を用いて行った。プリズムカプラはプリズムカップリング法による精密屈折率測定装置である。測定試料であるポリマー固体の屈折率は測定温度の影響を大きく受ける。正確な値を得るには、温度一定で屈折率測定を行う必要がある。そこで、プリズムカプラに一定温度での屈折率測定が可能となる測定オプションを組み込み、精密屈折率測定を可能とした。



(3) ポリマー固体の分子鎖パッキング係数 K を精密密度測定より求めた。ポリマーの繰り返し単位の固有分子体積 V_{int} は、構成される原子の原子半径および結合距離から計算することができる。一方、実際の分子体積 V は、繰り返し単位の分子量 M_0 およびポリマーの密度 ρ から求めることができる ($V = M_0 / \rho$)。よって、ポリマー固体の密度測定により、パッキング係数 $K (=V_{int}/V)$ が求められる。ポリマー固体の密度測定は浮沈法を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 主な成果

① ポリマーの屈折率およびアッペ数を Lorentz-Lorenz 式に基づき、繰り返し単位の化学構造から計算するためには原子屈折および原子分散値が必須であるが、これらの値が報告されている原子の種類は多くない。そこで、種々の化合物の屈折率および密度を精密測定し、未解明の原子屈折、原子分散値を実験的に解明する研究を行った。本研究で明らかにしたフッ素、窒素、ベンゼン環およびケイ素の原子屈折及び原子分散を表 1 に示す。

表 1 解明した原子屈折 ($[R]_D$) および原子分散 ($[R]_F - [R]_C$)

Atom	Binding mode	$[R]_D$	$[R]_F - [R]_C$
Fluorine	F—	1.10	0.01
Nitrogen	—N— 	2.41	0.06
Benzene ring		25.07	0.73
		24.11	0.72
Silicon	—Si— 	5.82	0.12

解明した原子屈折および原子分散値をシステムに組み込むことで屈折率予測システムの適用性を高めた。フッ素原子の原子屈折及び原子分散値をシステムに組み込み、全フッ素化ポリマー（旭硝子株、CYTOP）の屈折率を計算した。システムの計算結果画面を図1に示す。屈折率 n_D は 1.33、アッベ数 ν_D は 94 と計算され、報告値の $n_D=1.34$ 、 $\nu_D=90$ とよく合い、解明した原子屈折及び原子分散値の信憑性が確認された。

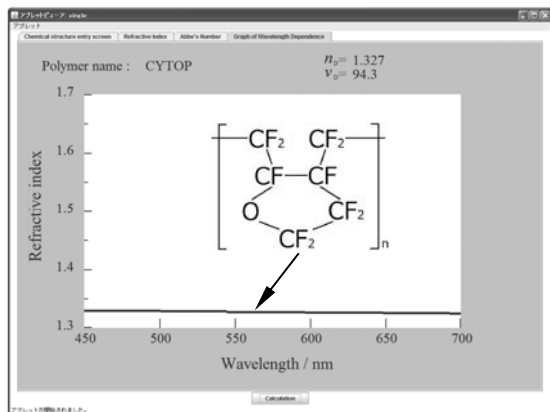


図1 全フッ素化ポリマーの屈折率計算結果画面

② シリコン樹脂を構成するケイ素 (Si) の原子屈折および原子分散値を屈折率精密測定により決定した (表1)。また、密度測定により、ゴム状シリコン樹脂のパッキング係数 K は 0.58 であることがわかった。ケイ素の原子屈折、原子分散値およびシリコン樹脂のパッキング係数をシステムに組み込み、ケイ素ポリマーの屈折率予測システムを作成した。システムの計算結果画面を図2に示す。表2に示すようにシステムから計算された屈折率 n_D およびアッベ数 ν_D は、プリズムカップリング法による実測値とよく合い、解明した原子屈折及び原子分散値の信憑性が確認された。

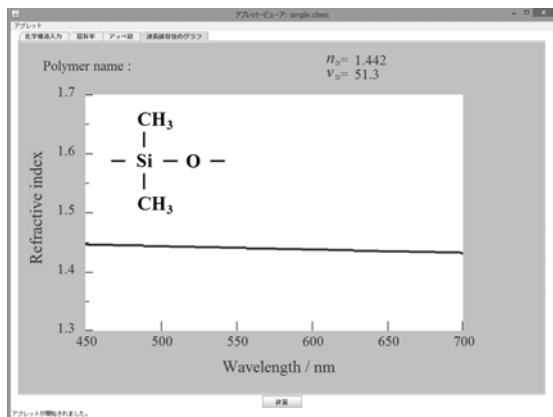


図2 ケイ素ポリマーの屈折率計算結果画面

表2 ケイ素ポリマーの屈折率 n_D およびアッベ数 ν_D 屈折率

polymer	n_D		ν_D	
	cal.	obs.	cal.	obs.
Poly(methylsilicone)				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.442	1.414	51.3	51.8

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

① 屈折率の予測法には、我々が提案している原子・分子屈折を利用する手法のほか、量子化学計算を利用する方法が報告されている。我々の屈折率予測法は、繰り返し単位を構成する原子の種類とその数のみから計算でき、実用性が高い予測法となっている。

② 本研究により解明された基礎データから、種々の光学ポリマーの屈折率予測が可能になり、光学ポリマーの屈折率制御、分子設計、材料開発といった技術分野に貢献できると考えている。また、原子屈折の決定および高分子固体の分子鎖パッキング状態の解明を目指した本研究は、技術の基礎となる科学、とりわけ高分子の固体構造に対する理解を深めるためにも重要な基盤研究であると考えている。

(3) 今後の展望

① 環境・エネルギー的観点、ユーザービリティといった点から期待が高まる有機EL照明、フレキシブル有機太陽電池、フレキシブルディスプレイなど次世代デバイスの実用化においても、透明ポリマー材料の果たす役割は大きい。光デバイスの機能を高め、次世代デバイスを実用化させるには、屈折率制御、低複屈折化、高透明化等、ポリマーの光学特性を高性能化させていくことが必要となる。特に、さまざまな用途において、透明ポリマーの屈折率制御が重要な課題となろう。

② 本研究で行った屈折率予測法を、様々な化学構造、結合様式をもつ光学ポリマーに対応できるようにするためには、引き続き、原子屈折値、分子鎖パッキング係数など基礎データを蓄積する必要がある。

③ 次世代デバイスを実用化させるためには、ポリマーの光学特性だけではなく、同時にその他の特性も向上させていく必要がある。例えば、フレキシブルディスプレイ用のプラスチック基板には透明性のみならず、耐熱性や低熱膨張性が求められる。これらの特性も本質的にはポリマーの化学構造や高次構造と関係があり、この本質的関係を深く理解することが大事である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① 谷尾宣久、光学ポリマーの光物性値予測システムの開発、月刊Polyfile、査読無、Vol. 50、No. 587、2013、31-35
- ② 谷尾宣久、光学フィルムの屈折率制御、高透明化、月刊ディスプレイ、査読無、Vol. 18、No. 4、2012、10-15
- ③ 谷尾宣久、光学樹脂の屈折率制御・高透明化・エイジング、日本接着学会誌、査読有、Vol. 47、No. 5、2011、203-209

〔学会発表〕(計15件)

- ① 武田怜士、村井宏行、高野祐輔、谷尾宣久：「透明ポリマーの屈折率予測システムの開発」、第48回高分子学会北海道支部研究発表会講演要旨集、pp. 41、平成26年1月28日、札幌
- ② 谷尾宣久、武田怜士、村井宏行：「透明ポリマーの屈折率予測システムの開発、高分子学会第62回高分子討論会、高分子学会予稿集、Vol. 62、pp. 3748、平成25年9月11日、金沢
- ③ 谷尾宣久、菅野良偉、「透明ポリマーの光物性値予測システムの開発」、第62回高分子学会年次大会、高分子学会予稿集、Vol. 62、pp. 1508、平成25年5月30日、京都
- ④ 金谷貴史、谷尾宣久：「光学ポリマーの屈折率予測システム」、高分子学会第21回ポリマー材料フォーラム、Vol. 21、pp. 45、平成24年11月1日、北九州
- ⑤ 金谷貴史、谷尾宣久：「透明ポリマーの屈折率予測、透明性予測」、高分子学会第61回高分子討論会、高分子学会予稿集、Vol. 61、pp. 4683-4684、平成24年9月20日、名古屋
- ⑥ 谷尾宣久、樋岡拓弥、「光学ポリマーの屈折率制御、屈折率予測」、第61回高分子学会年次大会、高分子学会予稿集、Vol. 61、pp. 1343、平成24年5月29日、横浜
- ⑦ 樋岡拓弥、谷尾宣久：「光学ポリマーの屈折率制御、屈折率予測」、高分子学会第60回高分子討論会、高分子学会予稿集、Vol. 60、pp. 4012、平成23年9月30日、岡山
- ⑧ 樋岡拓弥、谷尾宣久：「光学ポリマーの屈折率制御、屈折率予測」、第60回高分子学会年次大会、高分子学会予稿集、Vol. 60、pp. 1647、平成23年5月27日、大阪

〔図書〕(計9件)

- ① 谷尾宣久、「技術シーズを活用した 研究開発テーマの発掘」、第10章第2節『高屈折率ポリマーを活用した研究開発テーマの発掘』、pp. 432-441、技術情報協会、平成25年7月、総ページ数：854

- ② 谷尾宣久、「光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御」、第2章第5節『光学ポリマーの屈折率制御・高透明化とエイジング』、pp. 96-106、技術情報協会、平成25年6月、総ページ数：990
- ③ 谷尾宣久、「フィルムの機能性向上と成形加工・評価技術Ⅱ」、第1章第3節『光学フィルムの屈折率制御・高透明化技術』pp. 42-48、AndTech、平成25年1月、総ページ数：298
- ④ 谷尾宣久、「透明性を損なわないフィルム・コーティング剤への機能性付与」、第2部第1章1節『光学樹脂の高透明化技術』pp. 597-608、第2部第1章6節『光学樹脂の高屈折率化技術』pp. 630-640、技術情報協会、平成24年11月、総ページ数：983
- ⑤ 谷尾宣久、「ポリマーフロンティア21講演録シリーズ33『高性能透明ポリマー材料』」、第1講『光学ポリマーの屈折率制御・高透明化』、pp. 1-35、エヌ・ティー・エス、平成24年4月、総ページ数：188

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chitose.ac.jp/~n-tanio/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷尾 宣久 (TANIO, Norihisa)
千歳科学技術大学 総合光科学部・教授
研究者番号：50217121

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし