

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目

機能性有機-無機ハイブリッド膜の低温プロセス創製に関する研究

熊本大学大学院自然科学教育部 工学専攻 物質生命化学教育プログラム

(主任指導 伊田 進太郎 教授)

論文提出者 村口 良

主論文要旨

光学透明薄膜へ屈折率制御や導電性機能を付与する場合、透明性を維持したまま機能付与するため超微粒子などのナノ材料やナノ組成を導入することなどの適用が検討されている。屈折率制御や低誘電率化などの誘電率制御のために、薄膜中にナノサイズの空隙を設けることで所望の機能を付与できる可能性がある。光学波長より十分小さい空隙を膜中に設ける方法としては、薄膜を形成している造膜中に有機基などを熱分解するなどして空隙を形成させ多孔質化する方法と、あらかじめ空隙を有したナノ粒子を薄膜中に導入して多孔質化する方法などが考えられる。しかしこれらの多孔質膜は膜強度の問題や外部からの不純分の空隙への侵入などの問題点を克服する必要がある。また、有機基などを熱分解するプロセスはシリコンウェハなどを基板に用いる半導体プロセスには適合性が高い一方で、透明プラスチック薄膜など耐熱性の低い基材を用いる用途では適用が難しく、より低温でのプロセスが強く望まれる。半導体などの高温プロセスとは別に、低温プロセスでの低屈折率化や高屈折率化などの屈折率制御も重要な機能付与手法のひとつである。プラスチック基材やそれに設けられる透明薄膜への埃付着防止や視認性向上、または静電容量制御のために導電性機能が求められる場合があるが、この場合も薄膜プラスチック基材の耐熱性以下の 100℃以下での低温プロセスの適用が求められる。

本研究では、薄膜へのナノ粒子やナノ空間の導入による機能付与について研究し、更には薄膜プラスチック基材などの耐熱性が低い基材へも適用できる有機-無機ハイブリッド膜の低温プロセス創製について研究し、その研究成果を全 7 章にまとめた。

第 1 章では、機能性薄膜への低誘電率付与として空孔径を 5nm 以下に制御した低密度材料として相互貫入型 Spin on Glass (SOG) について検討した結果を示した。設計された相互貫入型 SOG 材料は膜密度を制御することで 3.2~1.7 までの任意の誘電率が得られることを示した。これらの多孔質材料を半導体層間プロセスへ適用する際には、膜強度が弱い、脱ガス、上下層との密着性がないなどの問題点を解決する必要があるが、空孔径を 5nm 以下に制御した本研究の低密度材料は十分な膜強度を有していること等、空孔径と膜強度な

どの関係を記述した。

第 2 章では、機能性薄膜への屈折率制御のうち、低屈折率化として中空シリカナノ粒子について触れ、その序論として中空シリカゾルの構造、特徴および利点について解説すると共に、これまで報告されてきた代表的な中空シリカゾルを用いた反射防止膜の種類とその性能、特徴について全体の背景を記述した。これまで報告されている中空ナノ粒子を適用した反射防止膜作成には一般的に 450~600℃の熱処理を必要とする報告が多い。一方で、最近では液晶テレビだけでなくスマートフォン等のモバイル端末のディスプレイ基材として、薄膜化や軽量化に寄与する PET（ポリエチレンテレフタレート）や TAC（トリアセチルセルロース）などの超薄膜プラスチックフィルムが用いられており、これらのプラスチック基材の耐熱温度は、100℃程度であるため、反射防止膜の作成温度を 100℃以下にすることが強く求められている。また従来の粒子膜からなる反射防止膜の粒子間隙は気相であるが、この場合、皮脂が粒子間隙に入りこみやすく、一度ポア内部に取り込まれた皮脂は簡単には除去できず、視認性低下と共に外観異常や反射率の上昇につながるため、粒子間隙からなる空隙を高分子材料等で埋める必要もある。本研究ではこれらのことを踏まえて、膜形成プロセスとしてナノメートルサイズの中空シリカナノ粒子を用いた簡便な 1 層コートで UV 硬化型の低温硬化膜形成プロセスを適用し、膜構造として粒子間隙による外部ポアを活用せず、粒子凝集や散乱のない均一な膜構造の透明な反射防止膜を得ることを検討することとしその研究内容を第 3 章及び第 4 章を中心に記述した。

第 3 章では、アクリレートモノマーなどの UV 硬化型有機樹脂と中空シリカナノ粒子を配合した有機無機ハイブリッド塗料を複数種調製して、反射防止膜として機能する光学薄膜を形成した。従来の中空シリカナノ粒子を適用した反射防止膜が 500℃程度の成膜プロセスを適用するのに対して、本章では 80℃の熱処理と紫外線照射によって反射防止膜を成膜し、100℃以下の低温で実用的な被膜が成膜できることを示した。その後、その反射防止膜の膜構造を SEM 観察、TEM 観察などの光学顕微鏡を用いて解析した。また AFM (Atomic Force Microscope) を用いて膜表面を解析した結果を記述した。従来の中空シリカナノ粒子を適用した反射防止膜の多くが、粒子と粒子間に生じるギャップを空隙として利用しているのに対して、本研究では粒子粒子間が完全に有機樹脂バインダーで埋められていることを示した。そのため皮脂を含めた汚染物質の膜内の侵入が抑制できることも記述した。また、この膜の AFM 測定から中空シリカ粒子は、UV 硬化膜の内部に配置されており、膜表面はバインダーによる被膜に十分被われて、外部ポアがなく、粒子の凝集もなく配列していることを記述した。また、反射防止膜としての性能評価と信頼性についても調べた。UV 硬化型のアクリレートモノマー（有機成分）と、中空シリカナノ粒子（無機成分）の配合比や、バーコートの条件などによる膜厚変化と、反射防止膜としての性能の関係を調査した。その結果、約 60nm 直径で約 8nm 程度のシリカシェル厚を有する中空シリカ粒子を配合した UV 硬化型反射防止塗料をワンコートで塗布し、中空シリカ粒子が垂直方向に 1 段に配列した膜と、2 段に配列した膜、3 段に配列した膜とでは、それぞれ反射防止特性が違い、2 段に配列した膜厚 100nm 程度の反射防止膜を形成した場合、波長 550nm の反射率が 1.0%を下回り、ベア TAC フィルムの反射率の 5.0%からおおよそ 80%の反射率低減を達成し、

一般的な LR (Low Reflection) 性能として求められる反射率 1%以下を達成できることを記述した。

第 4 章では、第 3 章に記述した反射防止膜について更なる調査を実施した。これらの反射防止膜が実用に耐えるには、被膜としての十分な強度が必要であるため、反射防止膜の硬度について鉛筆硬度測定を用いて測定した結果も記述し、実使用に十分適用可能であるかどうかを調査した。その結果、TAC フィルム基材上に数 μm レベルの膜厚でハードコート層を設けてそれとの組み合わせを行うことで、これらの反射防止膜は実使用に十分適用可能であることを示した。また、これらの反射防止膜についてエリプソメーターを用いた膜屈折率の測定結果より膜構造を推察した。更に、これらの反射防止膜について、くり返しの塗布でもナノメーターレベルで膜厚を容易に再現性よく制御でき、Roll to Roll 等の量産プロセスにも適合性が高いことを確認した。本研究での中空シリカナノ粒子を適用した反射防止膜が簡便な 1 層コートで UV 硬化型の低温硬化膜形成プロセスを適用し、膜構造として粒子間隙による外部ポアを活用せず、粒子凝集や散乱のない均一な膜構造の透明な反射防止膜を得ることができることを記述した。

第 5 章では、反射防止用高屈折率膜としての高屈折率二酸化チタン材料として、酸化チタンナノシートの光触媒活性とその抑制機構および抑制方法について検討した。酸化チタンは光触媒活性を有しており、透明被膜にフィラーとして添加する場合その光触媒活性によりバインダー成分を分解しクラックや膜剥がれ、変色、チョーキング等の不具合を起こす。そのため高屈折率を維持したまま効果的に光触媒活性を抑制する方法が強く望まれていた。無機ナノシートは代表的なナノ材料であり、機能性膜への応用が期待されている。ナノシートは主に表面材料として使用されるため、ドーピングによる再結合サイトのわずかな追加でも、光触媒活性を劇的に抑制する可能性を有している。さらに、その 2D 形状により、有機物質と容易に複合化できる。本章では、Mg および Fe をドーブした TiO_2 ナノシートを合成し、それらの光触媒活性を調査した。Mg (2%) と Fe (1%) をドーブした TiO_2 ナノシートの光触媒活性は、ドーブしていない TiO_2 ナノシートに比べて大幅に抑制された。さらに、金属をドーブした TiO_2 ナノシートは白色のままであり、可視光の透過率を維持していることを記述した。

第 6 章では、透明光学薄膜への導電性、帯電防止性付与として、アンチモンドープ酸化錫 (ATO) を適用した低温プロセスでの有機無機ハイブリッド機能膜について記述した。中でも、無機ナノ粒子である ATO ナノ粒子を事前に鎖状構造に形状制御したナノ粒子を用いた系では、薄膜中のナノ粒子の添加量を極限にまで低減できることを示した。これにより、通常 ATO 粒子の配合では青色に着色して薄膜の全光線透過率の低下を引き起こす問題を克服できることを記述した。

第 7 章では、本研究で得られた成果を要約した。