機能性ナノ粒子を用いたナノコンポジット薄膜とその応用
Nano Composite Thin Films Using Functional Nanoparticles, and its Applications.

江上　美紀
Miki EGAMI

日揮触媒化成株式会社
JGC Catalysts and Chemicals Ltd.

Abstract

Nanocomposite thin films with various functions can be obtained by using functional nanoparticles.For example, in the optical materials used in flat panel displays etc, various functions such as hard coating, antireflection, antistatic and refractive index control can be given when designing with nanoparticles.This paper introduces functional nanoparticles made based on our original Nanoparticle Preparation Technology as well as give some actual examples of functionalnanocomposite using this technology.

1．はじめに

液晶テレビ，タッチパネル，太陽電池などには，ハードコート性，反射防止，帯電防止，屈折率コントロール等様々な機能を付与した加工フィルムが使用されている。光学基材（フィルム）上に機能性薄膜を形成する方法は，スパッタ法に代表される乾式法と，ゾル・ゲル法に代表される湿式法に大別される。湿式法は乾式法に比べ，一部その性能が劣る場合もあるが，（1）設備が安価，（2）異形状面への成膜が可能，（3）大面積・大量の成膜が可能など低コストプロセスとして多くのメリットを有する。この湿式法での成膜プロセスを実現するため，機能性ナノ粒子を活用した塗布液の開発が行われている。本発表では，独自のナノ粒子調製技術を基盤にして作られた機能性ナノ粒子と，それを用いた塗布液によって形成される機能性ナノコンポジットの具体例について紹介する。

2．機能性ナノ粒子の特性

一般的に，ナノ粒子の調製法には，Breaking-down（B.D.）法と，Building-up（B.U.）法とがある。B.D. 法は，機械的粉砕法によって，B.U. 法はイオンや分子から核生成と成長によって粒子を調製する方法である。また，金属ナノ粒子は Redox 法[1-3]で得られる。当社でも，材料や用途に応じ，これらの方法でナノ粒子を調製している。ナノ粒子の，大きさ，形状，バルク，表面といった四つの基本特性は，コンポジット膜の物性に大きな影響を与える。高透明性薄膜を得るためには，用いるナノ粒子は，レイリー散乱を生じない粒子径に設計する必要がある。レイリー散乱強度は，粒子の媒体に対する屈折率とサイズに影響され，球状粒子を仮定した場合，粒子径の 6 乗に比例する。汎用的な光学用途では，およそ20nm 以下の粒子径に制御すれば使用可能である。レンズや LED 用途などより厳しい透明性が求められる場合には，10nm 以下レベルの粒子径が求められる場合もある。

コンポジット膜の特性は，個々の粒子の特性の他に，粒子の集合体としての特性も影響するので，求める機能を得るためには，これら四つの基本特性を制御し，安定な塗布液とすることが必要である。

3．フィルムの高機能化とナノコンポジット設計

機能を付与するためのナノ粒子をマトリックス成分

と組み合わせてナノコンポジット化することで，簡易なプロセスで効果的な機能性薄膜を得ることができる。マトリックス成分は，有機樹脂と無機重合体に大別される。高温プロセスに耐えられないフィルム基材等の場合には，紫外線硬化型有機樹脂バインダーが有効である。溶剤や添加剤によっても性能が左右されるので，最適化が必要である。マトリックス成分に，組成，粒子径，分布などを最適化した機能性ナノ粒子を単分散させることで，まずは透明性に優れた機能性薄膜を得ることができた（第一世代）。このナノ粒子にさらにモルフォロジー制御，表面修飾などを行い，造膜時の配列制御を行うことで，飛躍的に機能を向上させることができた（第二世代）。さらに，ナノ構造ユニットの制御や，有機・無機ハイブリッド化などにより，従来トレードオフの関係にあった問題が解決されるなどの効果があり，新しい機能を発現させることができた（第三世代）。

4．機能性ナノコンポジット薄膜の具体例

当社独自のナノ粒子調製技術を基盤にして作られる機能性ナノ粒子と，それを用いた機能性ナノコンポジットの具体例について開発世代順に紹介する。

4.1　CRT（ブラウン管）用導電性反射防止膜（第一世代）

ディスプレイ用表面処理の開発は，1990年以降のブラウン管に始まった。ブラウン管のディスプレイ表面は，眼精疲労低減のための反射防止機能と，ほこりの付着を防ぐための帯電防止或いは電磁波漏洩防止のための導電性機構が求められていた。ディスプレイ表面に光波長程度の厚みの薄膜を形成することで，光の干渉効果により反射率を下げることができる（反射防止処理）。基本原理を図１に示す。高屈折率層と低屈折率層各々の光学薄膜（膜厚＊屈折率）を低減させたい光の波長の1/4にすることで，それぞれの界面の反射光が干渉して打ち消し合い，結果としてボトム反射率を低減させることができる。

当初の反射防止膜の構成はブラウン管硝子(n=1.52)／ATO（Antimony doped Tin Oxide）＋シリカ／シリカの二層型帯電防止・反射防止膜とした。電子導電性を有する10nm 粒子径の ATO 粒子を塗布して粒子膜を形成し，その上にゾル・ゲル法シリカ液を塗布することで，ATO 粒子の間隙にシリカ液を浸

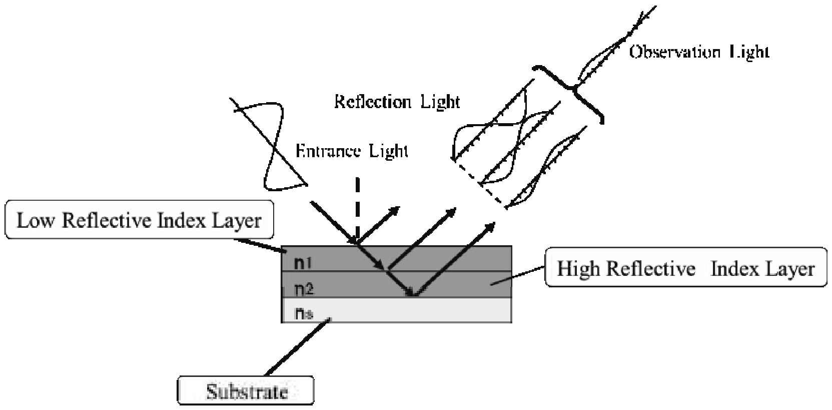

図１　二層反射防止膜の光学設計

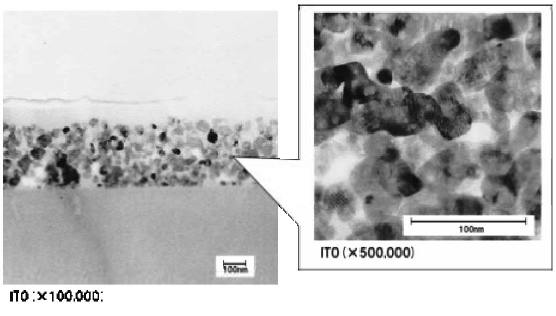

図２　二層反射防止膜の断面 TEM 像

み込ませたATO＋シリカ膜を形成すると同時にその上にシリカ低屈折率膜を形成するという画期的な方法であり，ボトム反射率を１％未満（視感反射率１％程度）とすることができた。この形成法の特徴は，反射率カーブが広い点と，ATO粒子をITO（Indium Tin Oxide），Ag-Pd金属粒子に変えることにより表面抵抗値を10^9～10^3Ω／□まで制御可能という点である。図２には下層膜に20nm粒子径のITO粒子を用いた反射防止膜の断面写真を示す。この二層反射防止膜はディスプレイ用カラーブラウン管（CDT）に採用され世界中で使用された。

4.2　高透明導電薄膜（第二世代）

一次粒子径の制御と共に重要なのはその表面設計である。ナノ導電粒子を樹脂バインダーに均一分散させ透明導電性塗料を調製するが，樹脂バインダーに分散させるには塗料溶媒に分散する有機溶媒に分散させた粒子が必要とされる場合がほとんどである。上述したレイリー散乱粒子径の制御には，一次粒子径の制御も当然ながら，その粒子径を保持したままこれらの有機溶剤に凝集することなく分散させることが重要となる。更に造膜過程や造膜後の導電粒子の振る舞いにも留意する必要がある。導電性粒子を用いた被膜の電路形成には，粒子が均一に分散した状態で高濃度で起こるとしたMaxwellの理論と，粒子が濃度とは無関係に相互作用を及ぼし合いながら形成するとしたパーコレーション理論とがある[4]。粒子それぞれが均一にパッキングされていくMaxwell理論と，相互作用を及ぼし合うパーコレーション理論のどちらにしても膜内の規則性が重要で，偏りや凝集構造を取らない造膜過程を前提とした設計が重要である。つまり，粒子の表面設計は，塗料溶液中の分散だけでなく，膜中のパッキングも想定して行われる必要があり，その分散状態は塗料の中だけでなく，造膜（塗布，乾燥，硬化）中および成膜後にも維持されることが重要である。ナノ粒子の分散媒が水系の場合は，粒子表面の水酸基の解離に由来する電荷の反発によって分散状態を保つことができる。しかしながら非水系の場合，表面水酸基は有機溶媒とは親和性が低いので有機溶媒と混合すると凝集，沈降を生じる。そのため，表面処理を併用して立体障害を付与しなければ困難な場合が多い。表面OHと反応するシランカップリング剤等の強い表面処理剤で均一に表面を処理すると分散安定性を向上させることができる。一方で，均一で緻密な表面処理は粒子間の粒界抵抗を発生させ導電性を阻害する可能性がある。電路における粒子間の粒界抵抗は，粒子内部や表面に比べ大きいため，塗膜の抵抗に対して支配的だからである[5]。そのような場合，嵩高い有機官能基を導入して粒界抵抗増加を抑えながら表面処理を行うか，絶縁性の低い物質による被覆を行うなどの工夫が必要になる。このような分散性と導電性の関係は非常に重要で，実際には実験的に決定されていく場合が多く，各社のノウハウとなっている。

一次粒子径制御および表面設計と共に粒子構造制御も重要である。電路形成において粒子が相互作用を及ぼしながら電路を形成するパーコレーション理論では，導電粒子がLinkを形成する場合，長く繊維状のものほど低濃度で電路を形成しやすいことが知られている[6]。二次元方向に繊維状に伸びた長い粒子が絡み合いながら行われる電路形成は，粒子の添加量を大きく低減できる可能性がある。但しこの場合も絡み合いは均一である必要があり，凝集構造が発生すると透明性，再現性の面からも好ましくない。造膜過程において相分離のメカニズムを利用して導電粒子の電路形成を試みることも可能であるが，その場合，塗布環境や塗工条件などの操作因子に影響され易く，再現性の良い導電膜は得られにくい。一方，予め粒子を鎖状に連結し，アスペクト比の大きな構造を取らせることは，電路形成の観点からも，また，粒子間の粒界抵抗低減の観点からも有利であり，比較的低添加濃度で導電性を発現させることができる。またこの方法であれば，塗工方法における操作因子や塗工環境に影響を受けにくく再現性良く透明導電膜を得ることができる（図３）。

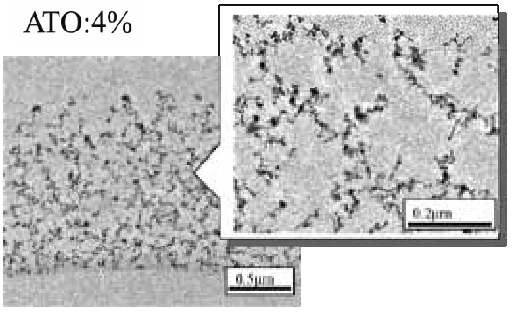

図３　ATO粒子のパーコレーションにより得られた導電膜の断面TEM像

4.3　ハードコートナノコンポジット薄膜（第三世代）

第一世代で開発した，CRT 用の反射防止膜を FPD 用に応用するためには，二層塗布かつ熱硬化で生産性が劣ること，ゾル・ゲルマトリックスを熱硬化するためプロセス温度が高いこと等が課題となった。これらの課題を解決するため，マトリックスを UV 硬化樹脂とし，フィラーを低屈折ナノ粒子とする新規の材料開発を行った。

低屈折率ナノ粒子を得るには，微粒子内部に空孔（Pore）を配することが有効な手段であるが，オープンな Pore はマトリックス成分が侵入するため膜の低反射化には寄与しない。そこで我々は，芯物質（Core）と殻物質（Shell）からなる Core-Shell 型粒子のうち，Core 部分に空孔を持つ Core-Shell 型中空粒子（**図４**）を設計し，その粒子の屈折率を評価することを試みた（**図５**）。実測値と，シミュレーション値の傾きは粒子屈折率およそ1.30の場合に最も良くフィッティングし，用いた50nm 中空粒子の粒子屈折率はおよそ1.30であることが示唆された。これは一般的なシリカの屈折率1.44と比較して0.14低く，空隙率は30～35％と想定される。このことから，この粒子は，空孔を持つ Core-Shell 構造により低屈折率化されていることが分かった。

得られた中空シリカ粒子をフィラーとして，有機樹脂マトリックスと配合したナノコンポジット塗料を設計し，およそ100nm 膜厚の低屈折率層を形成した断面写真を**図６**に示す。空孔（Core 部分）を有した比較的均一な粒子が，二列に制御された形で密にパッキ

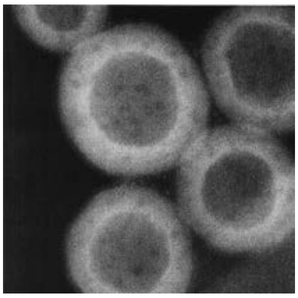

図４　60nm 中空シリカ粒子の STEM 像

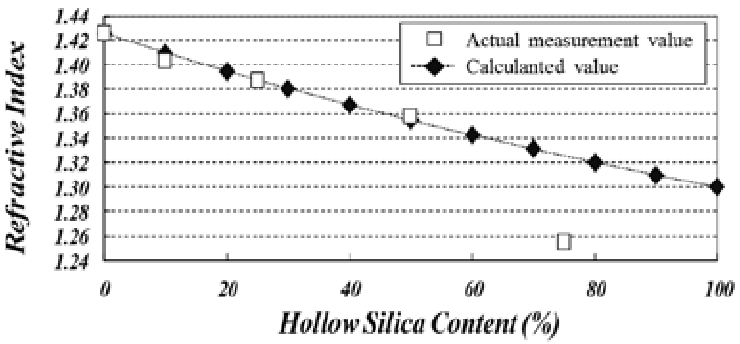

図５　中空シリカ含有量と膜屈折率の関係

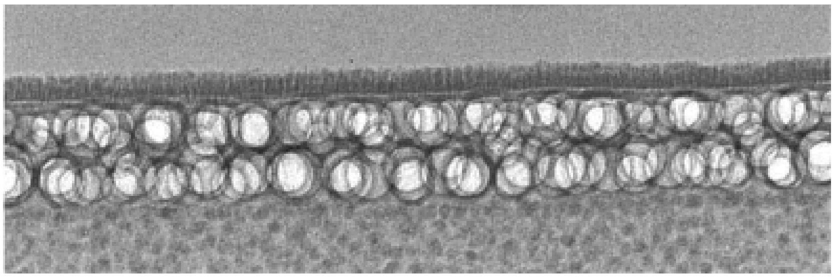

図６　中空シリカ粒子を用いた反射防止膜の断面 TEM 像

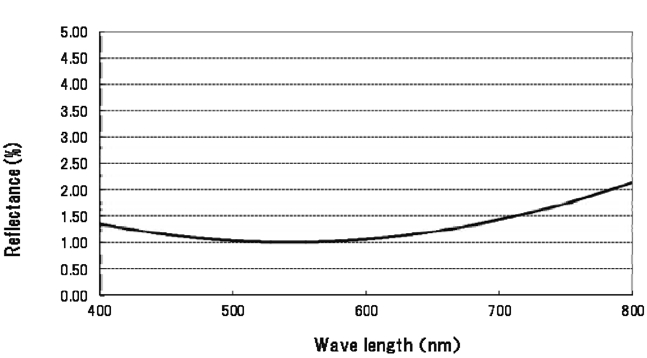

図７　中空シリカ粒子を用いた反射防止膜の反射カーブ

ング良く配列されていることが分かる。これは塗料の塗工時から，硬化膜までの造膜過程も考慮した設計（粒子設計，塗料設計）による。

このようにして得られた平滑な膜は，粒子凝集もなく透明で，硬度も高い。得られた膜の反射カーブを図7に示す。シンプルな単層反射防止膜の構成で，ワイドバンドで反射率1％程度の低反射特性を有し，鉛筆硬度も高く，耐擦傷性，防汚性に優れた反射防止膜を得ることができた。

5．ナノコンポジット設計の深化

第三世代のナノコンポジット設計は，有機（分子）／無機粒子を用いたナノレベルでの構造制御による新機能発現を目標としている。この設計を更に深化させた具体例として，細孔構造がナノレベルで制御された最先端LSI用低誘電率絶縁膜を紹介する。

最先端のロジックLSIでは，高性能化のため，高集積化が進められている。しかし，高集積化（微細化）によって配線抵抗，配線容量が増加し，配線遅延時間の増大につながるため，誘電率の低い材料が必要とされている。従来，絶縁膜には，耐熱性，耐薬品性に優れたシリカ膜が使用されていた。シリカの比誘電率は約4.0であるが，膜中に空孔（空気の誘電率＝1.0）を導入して多孔質シリカ膜とすることにより，低誘電率化が可能である。しかし，多孔質シリカ膜をLSI用絶縁膜として使用するためには，多孔質化に伴う膜強度の低下や，プロセスガスや洗浄液の浸入によるボイドの発生が問題となるため，導入する空孔はできる限り小さく，膜中で連結しにくいよう材料を設計する必要がある。そこで，ゼオライト（シリカライト）の自己組織化を応用し，ナノクラスター化したシリカを利用することとした[7]。ナノクラスター化したシリカを分散・安定化させた塗布液を調製し，基板上に制御された多孔質シリカ膜を形成した。LSIの信頼性に影響を与える大きな連結孔ができないようにするためには，クラスターのサイズや安定性，造膜速度のコントロール等が重要である。このような設計に基づいて得られた膜は，膜中の細孔を2 nm以下とすることができ，低誘電率（比誘電率＝2.25）でありながら，従来トレードオフの関係とされてきた，多孔質化による膜強度低下やボイド発生等の問題を解決することができた。LSI製造プロセスに耐えうる塗布型低誘電率膜として，最先端LSIで使用されるに至っている（図8）。

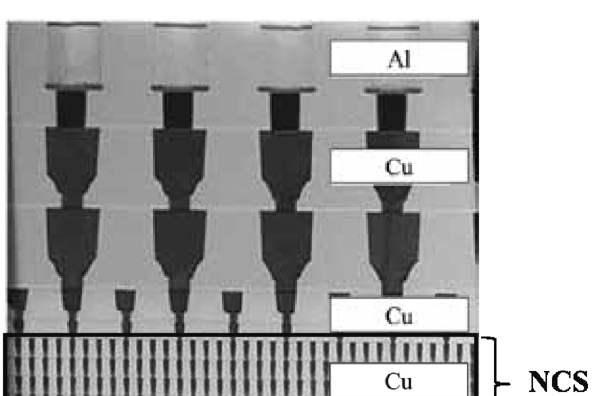

図8　45nm世代多層配線の断面SEM像

6．まとめ

有機／無機ナノコンポジット膜を光学フィルム上に形成することにより，電気的，光学的，物理的な機能を付与することが可能となった。さらに，フィラーとして用いるナノ粒子のモルフォロジー及び表面を制御することにより，特徴のあるナノコンポジット薄膜を設計することができた。また，マトリックスに紫外線硬化樹脂を用いることにより，耐熱性の低いフィルム基材上にも生産性の高い機能性薄膜を形成することが可能となった。有機樹脂マトリックスまたは，有機分子と無機ナノ粒子のコンポジット設計を深化させることにより，ナノレベルで構造設計を行うことが可能となり，飛躍的な機能を発現する薄膜開発が期待される。

参考文献

1）H. Bonnemann et al. , J. Organometallic Chem., 520, 143 (1996).
2）H. Hirai et al., J. Macromol. Sci. Chem., A13, 727 (1979).
3）戸嶋，触媒，40, 537 (1993).
4）小松通郎，帯電防止材料の技術と応用，(2002) 201-212.
5）小松通郎，透明導電膜，(2005) 84-106.
6）片山祐三，工業材料，23，11，(1975).
7）M. Ikeda et al.: A highly reliable nano-clustering silica with low dielectric constant (k 〈2.3) and high elastic modulus (E=10GPa) for copper damascene process. Proc. of 2003 IITC, 2003, p.73-75.

Captions

Fig. 1 Optical designed structure of thetwo-layered antireflection film

Fig. 2 The cross-sectional TEM image of a two-layered antireflection film

Fig. 3 The cross-sectional TEM image of ATO conductivity filmwhich carried out the electrical connection by percolation

Fig. 4 The STEM image of 60nm hollow silica particles

Fig. 5 Relationship between hollow silica content and a refractive index

Fig. 6 The cross-sectional TEM image of the antireflection film formed using hollow silica particles

Fig. 7 The reflective curveof the antireflection film formed using hollow silica particles

Fig. 8 The cross-sectional SEM image of 45-nm multilevel interconnection