新しい湿式機能膜

若林 淳美*・吉川 逸治*・高橋 賢次*

1. はじめに

微粒子を塗料用樹脂とともに分散して塗布液を作製し、これを基板上に塗布することにより色々な機能をもった膜（以下機能膜と称する）を形成することができる。例えば金属粉やカーボン粉などを使用し、帯電防止膜や電磁波遮蔽膜などを形成できる。これらの塗布液は、いわゆる機能性塗料^{1),2)}と呼ばれるものであり、真空蒸着法やスパッタリング法などに比較して簡単な工程で機能膜を形成できる利点がある。この理由から、電気製品の筐体などに幅広く適用されてきた。

しかし、これらの機能性塗料により得られる機能膜は一般に透明性に乏しく、高度の光学特性を要求される用途には適用しづらい欠点があった。これは、マイクロメートルサイズの微粒子をフィラーとして使用しているため、微粒子による光の散乱の影響を受けやすいことによる。また、微粒子の粒子径よりも薄いサブミクロンレベルの薄膜を形成することは困難であり、反射防止膜のような複雑な光学薄膜には適用できない欠点もあった。

これらの問題を解決するためには、光の波長よりはるかに小さい微粒子をフィラーとして用いる必要がある。この観点から、弊社は独自の技術によりナノメートルサイズの超微粒子とその分散技術を開発し、透明導電膜や反射防止膜などの機能膜に適用してきた。その結果、優れた光学特性をもつ機能膜が得られ、多くの製品に実用化されている。代表的なディスプレイである、CRT (Cathode Ray Tube) 画面に用いられている機能膜は³⁾そのひとつである。その他、自動車や建築材料など幅広い分野で実用化されている。

本稿では、弊社が取り組んで来たこれらの開発事例のなかで、特にディスプレイに使用される機能膜に焦点をあてて紹介する。なお、CRT 画面はガラスからなるため、機能膜はガラス基板用のものであった。これに対して、PDP (Plasma Display Panel)、LCD (Liquid Crystal Display) などの新しいディスプレイはプラスチック材料を多く用いており、これらに使用される機能膜^{4)~6)}もプラスチックを基板とするものが主体となっている。本稿ではプラスチックを基板とするこれらの機能膜を中心に紹介する。なお、ガラスを基板とする機能膜については別の解説⁷⁾で詳しく述べているので参考にして戴きたい。

2. 機能発現の原理

2.1 透明帯電防止膜の導電機構

透明帯電防止膜は、ナノメートルサイズの微粒子を分散した透明な単層膜である。図1(A)に概念図を示したように、透明基板上に形成され、基板表面に導電性を与える。

前節で述べたように、類似のものとしてマイクロメートルサイズの導電性フィラーを高分子化合物中に分散させた導電性塗料がある。その導電機構は、微粒子の電氣的接触、電子の熱輻射、トンネル効果などの理論により説明されている¹⁾。また、微粒子がつくる連鎖構造²⁾が導電性に寄与すると言われている。例えば導電性カーボンブラックの場合、一次粒子が数十個凝集したストラクチャーと呼ばれる擬似粒子が連鎖構造を形成することで、安定的に導電性を発現する事が知られている。

ナノメートルサイズの微粒子をフィラーとした機能膜の導電性も、基本的には同様な三次元的連鎖構造により説明できる。しかしながら、ナノメートルサイズの微粒子の場合、粒子径の3乗に比例して体積も小さくなるため、非常に少ない量で同様な導電性ネットワークを形成することが期待できる。弊社の透明帯電防止膜の場合も、総固形分に対して10%以下の少量の微粒子を配合した場合でも導電性を発現する。マイクロメートルサイズの導電性フィラーを使用した前述の導電性塗料の場合には、この配合量が50%以上に達するため¹⁾、非常に少量で同様の効果が得られているといえる。我々はこの理由として、微粒子が膜中で光の散乱を起こさない均一な3次元の連鎖ネットワーク構造を形成し、良好な透明性と導電性を両立させているものと考えている。

2.2 反射防止膜の原理

適切な低屈折率材料を用いれば、単層の反射防止膜でもある程度の反射防止効果を得ることは可能である。しかし、単層膜の反射防止特性には限界があり、また機械的強度や耐薬品性などに問題のあることも多い。このため、屈折率

(A) 単層膜タイプ (B) 2層膜タイプ (C) 3層膜タイプ

a: 低屈折率膜 b, c: 高屈折率膜 d: 中屈折率膜

図1 湿式機能膜の膜構造

* Wakabayashi, Atsumi/Yoshikawa, Itsuji/Takahashi, Kenji
住友大阪セメント(株) 新材料事業部
船橋市豊富町 585 (〒274-8601)
2002.1.29 受理

の異なる薄膜を積層し、多層干渉膜⁷⁾を形成する反射防止処理が行なわれている。入射した外光が各層の境界面で反射され、互いに逆位相の光が相殺的に干渉して振幅が打ち消される原理である。

反射防止膜の特性は、各層の厚さと屈折率から近似計算し、推定することができる。例えば、ガラス基板にそれぞれ1/4波長の厚さの高屈折率層と低屈折率層を形成した2層膜の場合、表面の反射光を内部の境界面からの反射光によって打ち消し、特定波長では残留反射率をほぼ完全にゼロにすることができる。3層構造の場合にはさらに設計の自由度が広がり、広帯域で反射率を低減することができる。

ただし、実際には反射防止特性だけでなく膜耐久性などの特性も考慮して材料選択がされるため、必ずしも反射防止膜として最適な膜設計とはならない場合も多く、各層の厚さと屈折率を組み合わせることにより、いろいろな特性をもつ反射防止膜が設計されている。

弊社の反射防止膜もこの原理に基づいたものであり、アンチモン含有酸化スズ、酸化ジルコニウムなどの屈折率の異なる微粒子を集積することによって多層膜構造としたものである。図1(B)および(C)に膜構成の概念図を示したように、反射防止膜層は2層あるいは3層構造である。上述の事情を考慮した膜設計を行い、耐久性に優れた反射防止膜を実現している。

なお、ガラス基板の場合には多層膜を直接基板表面に形成する。また、柔らかいプラスチック基板の場合には、機械的強度の不足を補うため、反射防止膜の下層にハードコート⁸⁾を形成している。

3. 湿式機能膜作製のプロセス

湿式機能膜は概略を図2に示すように簡略なプロセスで形成できる。既存の塗布方法を用いて塗布できるため、工業化しやすい。また、大型基板の処理に適している利点もある。

1) 洗浄工程と塗布環境：基板を洗浄し清浄な表面とする。機能膜は極めて薄い塗膜であり、基板面のわずかな汚れが欠陥に結びつきやすいので、必要に応じて洗剤などを使用する。ガラス基板の場合は表面の酸化物や有機物を取り除くため、酸化セリウム粉末を使用して表面を研磨することがある。また、ゴミの付着を避けるためクリーンルームで

作業を行うことが望ましい。
2) 塗布工程と予備乾燥工程：スピンコート法、ディップコート法、リバースロールコーター法などの塗布方法を用い、清浄な基板に塗布液を塗付する。塗布方法は、板材やフィルム材などの基板の形状に応じて選択する。次に、低温で予備乾燥を行って分散媒を揮発させる。なお、透明帯電防止膜などの単層膜は単一の塗布液を用いて形成される。これに対して反射防止膜は多層膜であるので、複数の塗布液を積層して塗布する。
3) 膜硬化工程：最後に、紫外線照射処理あるいは加熱処理をおこなって膜を完成させる。加熱処理の温度については、ガラス基板の場合は150-200℃、非耐熱性のプラスチック基板の場合は室温から80℃の温度範囲とする。

4. 湿式機能膜の特性

4.1 透明帯電防止膜

表1は弊社が開発した透明帯電防止膜を形成する塗布液、スミセファイン[®]シリーズの代表的モデルの特性を示したものである。塗布液はプラスチック基板用とガラス基板用の2種類に分けられる。これは、ガラス基板とプラスチック基板では表面の硬さやバインダー樹脂に対する密着性などに違いがあり、それぞれに適応した塗布液を用いる必要があるためである。

モデルC-331はプラスチック基板用として代表的な製品である。基板に塗布した後、80℃以下の低温で乾燥処理するだけで、透明帯電防止膜を形成することができる。表1に示したように、この膜のヘイズ値は0.3%以下、表面抵抗は10⁸-10¹⁰Ω/□であり、高い透明性と導電性を両立させているといえる。また、柔軟な膜であり、屈曲性のあるフィルム基板の処理に適している。この他、同様な低温乾燥処理の条件で使用できるモデルとしてC-401がある。水系の塗布液であり、有機溶剤を使用せずに透明帯電防止膜を形成できる利点がある。

ただし、C-331とC-401はPETフィルムなどに、低コストで帯電防止処理することを目的としたものであり、膜の機械的強度は比較的弱い。これに対して、モデルR-310は帯電防止機能にハードコート機能を付与したものである。紫外線照射による膜硬化を行うため、加熱温度に限界のあ

(A) 単層膜タイプ (B) 2層膜タイプ

図2 湿式機能膜の作製工程

表1 スミセファイン[®] シリーズ機能膜の代表例(1)

モデル名	C-331	C-401	R-301	G-200
機能	帯電防止		帯電防止 ハードコート	
基板	PMMA, PC, PET など			ガラス
膜構造	単層			
塗布液				
バインダー樹脂	ポリエステル系	セルロース系	アクリル系	シリカ系
分散媒	アルコール系	水系	ケトン系	アルコール系
膜硬化条件	室温-80℃		UV 硬化	150-200℃
特性				
全光線透過率 ¹⁾	98% 以上			
ヘイズ ¹⁾	0.3% 以下			
表面抵抗 ²⁾	10 ⁸ -10 ¹⁰ Ω/□			
鉛筆強度	-		3H(PMMA)	9H

1) ヘイズメーター (東京電色 TC-HⅢDP)
2) 四探針法抵抗計 (三菱化学 MCP-T 250)

るプラスチック基板の処理に適している。柔らかい基板の機械的強度を高める機能を持ちながら、良好な光学的、電気的特性を維持している。例えば、PMMA 樹脂を基板として処理した場合、鉛筆硬度を H から 3-4 H まで向上させることができる。

上述した透明帯電防止膜はディスプレイ画面の機能膜として広く実用化されている。例えば、R-310 はリアプロジェクトンテレビの画面に装着される前面板に適用されている。また、本稿では詳しい説明を省略するが、ガラス基板用モデルは 150-200℃ 程度の加熱温度で機械的強度が非常に高い膜を形成する。表 2 に記載した G-100 は代表的なモデルであり CRT 画面の帯電防止の用途に実用化されている。

4.2 反射防止膜

スミセファイン®シリーズは弊社が開発した機能性塗布液を製品化したものである。弊社ではこれらの機能性塗布液以外に、表面に機能膜を形成したプラスチック製品もシリーズとして販売している。製品にはプラスチック板タイプ (PMMA など) とプラスチックフィルムタイプ (PET など) の 2 種類がある。また、75 インチサイズの大型スクリーンにも対応可能である。図 3 に反射防止膜製品の分光反射率曲線例を示した。

これらのフィルム材製品、板材製品はともにそれぞれの特長があり、これを生かして用いられている。フィルム材は貼り合わせ加工に適することから、PDP 画面の光学フィルターとして実用化されている。また、板材は機械的強度に優れている点を生かして、LCD の画面を保護する目的

で用いられている。いずれの目的に用いる場合でも、反射防止膜は画面の最も外側に使用されるため、表面が硬く傷つきにくいことが必要である。また、汗、化粧品、薬品などに対する耐久性も重要である。表 3 に試験結果を示したように、弊社の反射防止膜は反射防止特性だけでなく、これらの信頼性に関わる特性を重視して開発したものである。多層膜を構成する各層の強度、および各層間の密着性を高めることにより信頼性を高めた。

また、弊社ではこれら以外にも新しい反射防止膜製品の開発を行っている。転写フィルムはそのひとつであり、膜転写法により反射防止膜を基板に転写するものである。例えば、プラスチック部品の射出成形工程に適用し、成形と同時に反射防止膜を形成することができる。このフィルムを用いることにより、工程が簡略化できるので製造コストを大幅に削減できるものと期待している。

4.3 複合機能膜

PDP 画面前面に設けられる光学フィルター板には、反射防止機能のほか、近赤外線を遮蔽する機能、特定波長の可視光線を選択的に吸収する機能などが必要とされる。多くの機能膜を必要とするため、それぞれの機能膜を別々のフィルムに形成し、それらを貼り合わせることで作製されている。前節で述べたように、貼り合わせ加工に適用しやすいことがフィルム材の利点のひとつであり、この用途に実用化されている。しかし、多くのフィルムを貼り合わせる加工工程は複雑であり、最終製品の良品率を低下させる要因ともなっていた。このため、複数の機能膜を単一のフィルム上に形成した複合機能膜が必要とされている。

弊社の複合機能膜は、この要望に応えるものである。複数の機能膜を複合して単一フィルムとすることにより、上述の問題の解決を目指したものである。図 4 に分光透過率曲線を示したように、反射防止膜、近赤外線遮蔽膜、可視光線選択吸収膜を複合した機能を持ち、貼り合わせ工程を簡略化できる。この複合機能膜を使用することによって、製造コストの削減が可能になるばかりでなく、フィルム材

表 3 デイップコート法で作製した反射防止処理 PMMA 板の特性

特性項目		特性値	測定条件
光学特性	最小反射率	0.5%	5°, -5° 正反射
	全光線透過率	98%	JIS K 7105
	ヘイズ	0.1	JIS K 7105
物理特性	表面硬度	3-4 H	JIS K 5400
	耐擦傷性	傷微小	スチールウール #0000 1.5 kgf 荷重, 5 回往復摩擦
	密着性	100/100	JIS D 0202
信頼性	環境特性	高温高湿	変化なし 60℃, 90% RH, 72 時間
		温度サイクル	変化なし 40℃/80℃, 10 サイクル
	化学薬品 他に対する 耐久性	化学薬品	10% HCl, 30% NH ₄ OH メタノール アセトン ガソリン 1 分間浸漬
		化粧品	ポマード 98 時間浸漬, 45℃, 95% RH
		酸性及びアルカリ性人工汗	2.3 Kgf 荷重, 10000 回往復 摩擦 JIS L 0848

反射防止膜の構造：2 層膜

表 2 スミセファイン® シリーズ機能膜の代表例(2)

モデル名	A-100	A-200	G-100	G-400
機能	反射防止 帯電防止		反射防止 帯電防止	反射防止 電磁波遮蔽
基板	PMMA, PC, PET など		ガラス	
塗付液	膜構造 ¹⁾	2 層	3 層	2 層
	分散媒	アルコール系		
	膜硬化条件	80℃	150-200℃	
	最小反射率 ²⁾	0.5%	0.1%	0.5%
特性	全光線透過率	98% 以上		
	ヘイズ	0.3% 以下		
	表面抵抗	10 ⁸ -10 ¹⁰ Ω/□		10 ⁸ -10 ⁹ Ω/□

1) 反射防止膜の構造
2) 自記分光光度計 (日立製作所 U-3500)

図 3 反射防止膜の分光反射率曲線

図4 近赤外線遮蔽膜の分光透過率曲線

図5 金属メッシュ膜の光学顕微鏡写真

に起因する光学特性の悪化も防ぐことができる。

5. 湿式機能膜の新しい展開

導電性微粒子を高屈折率材料として使用することにより、反射防止膜に導電性を付与することができる。例えば表2に示したガラス基板用反射防止膜モデル G 100 は導電性微粒子としてアンチモン含有酸化スズ微粒子を用いている。表面抵抗は $10^8\text{--}10^{10}\Omega/\square$ となり、帯電防止用途としては十分な導電性となる。しかし、最近注目を集めている透明電極あるいは電磁波遮蔽の用途に用いる上では、なお導電性が低い。このため、比抵抗がより低いスズ含有酸化インジウム微粒子や貴金属微粒子を用いて導電性を高めることを試み、良好な結果を得ている。例えば貴金属微粒子を使用したモデル G 400 の場合、表面抵抗 $10^2\text{--}10^3\Omega/\square$ に達している。これらの機能膜は CRT に適用され、反射防止膜、帯電防止膜、電磁波遮蔽膜として実用化されている⁷⁾。ただし、PDP の画面などに求められる電磁波遮蔽膜として使用するためには、さらに導電性を高める必要がある。

この目的に対しては、本稿で述べた微粒子を薄膜状に集積した機能膜のみでなく、図5に外観写真を示すメッシュ構造膜⁹⁾なども含めて検討している。これは、印刷法によりファインパターンの金属メッシュ膜を作製するものであ

図6 高反射膜の分光反射率曲線

り、開口部を設けることによって透明性と電磁波遮蔽性とを両立させたものである。本稿の主題からは外れるので詳細は省略するが、湿式法の新しい可能性を拓くものと考えている。

また、図6に分光反射率曲線を示した高反射膜は湿式法により金属膜を形成したものである。反射防止膜とは逆に可視光線を反射する機能を持ち、光学ミラー用途をはじめ幅広い分野への適用を検討している。

これらの湿式機能膜の新しい展開については別な機会に詳しく紹介したい。

6. おわりに

ナノメートルサイズの微粒子を用いた湿式機能膜は、真空装置を使用しない簡便な方法で作製できる。このため、大形基板を大量に処理する目的に適している。また、非耐熱性基材の処理にも適している。弊社はこれらの特長に着目し、独自の技術による湿式機能膜を開発して多くの分野に適用してきた。本稿では、特にディスプレイ分野に適用して実用化された事例、および現在検討を行っている新しい開発事例について紹介したものである。本文で述べたように、弊社は湿式機能膜の応用分野がまだ広がっていくものと考えており、今後も新たな可能性を探っていく方針である。

参考文献

- 1) 鳥羽山満：機能性塗料，119（1984），工業調査会
- 2) 今井丈夫：機能性コーティング，153（1986），日刊工業新聞社
- 3) 住友大阪セメント TECHNICAL REPORT，43(1998)
- 4) 住友大阪セメント TECHNICAL REPORT，63(1999)
- 5) 住友大阪セメント TECHNICAL REPORT，50(2001)
- 6) 住友大阪セメント TECHNICAL REPORT，51(2002)
- 7) 若林淳美，上原 賢：MATERIAL STAGE，1(4)，62（2001）
- 8) James D. Rancourt：光学薄膜ユーザーズハンドブック（小倉繁太郎訳），4（1991），日刊工業新聞社
- 9) 住友大阪セメント TECHNICAL REPORT，25(2001)