Hitachi Chemical

# ナノ微粒子交互積層膜の反射防止膜への応用

Application of Layer-by-layer Assembled Nanoparticles to Anti-reflection Film

高根 信明 Nobuaki Takane 新事業本部 筑波総合研究所

### 1 概 要

反射防止(AR)膜は、フラットパネルディスプレイの外光映りこみ防止やカメラレンズの内部反射によるゴースト、フレア防止のために必須の部材となっている。本稿では、シリカナノ微粒子とポリカチオンを用いた交互積層法に着目し、単層のAR膜に必要な低屈折率膜の形成条件を探索した。その結果、シリカナノ微粒子のゼータ電位を制御することで、屈折率1.32以下の超低屈折率膜を作製した。

Anti-reflection film in flat panel displays is indispensable for reducing the reflection of incident light and eliminating the ghost and flare phenomena that occur in a camera lens. In this report, an alternate layer-by-layer assembly of silica nanoparticles with polycations was investigated to create a super-low refractive index material for single-layer anti-reflection film. Materials with a refractive index lower than 1.32 can be fabricated by controlling the zeta-potential on silica nanoparticles.

## 2)本技術の特長

- ・交互積層法を用いた、屈折率1.32以下の超低屈折率膜作製方法を見いだした。
- ・シリカナノ微粒子のゼータ電位を制御することで屈折率を低減することが可能である。
- ・本薄膜は、透明かつ波長依存性の少ない、反射防止機能を有する。

## (3) 開発の経緯

レンズ光学系には感度,解像性, 乱反射によるフレ ア,ゴースト対策, 誤動作防止のための必須の膜として, AR膜が形成されている。しかし近年,これらのレンズは, 薄型軽量化,単レンズ化,低コスト化要求によりガラス からプラスチックへの材質変更,また,球面から非球面・ 高曲率の形状への複雑化が進み,従来のAR膜形成方法 であるスパッタや蒸着などのドライプロセスでは膜厚精 度の不足や製膜コスト比率の増加,という問題が顕在化 している。

一方,ナノメータースケールの薄膜を溶液から形成 する方法として,交互積層法が提案されている(図1)。 これは,正電荷と負電荷を持つ電解質の水溶液に基材を 交互に浸漬することで基板上に静電的引力によって吸着 したカチオンとアニオンの組が積層して複合膜が得られ るものである<sup>112)</sup>。この方法は、ウェットプロセスであ



Fig. 1 Layer-by-layer assembly process (image)

りながら,基材の形状追従性に優れ,さまざまな基材に均一な膜形成が可能である。そこで,交互積層法での反射防止膜の形 成方法開発を試みた。

# 4)技術内容

#### (1) 研究方法

低屈折率膜は空気(屈折率=1)をシリカバルク中に含ませた多孔質構造を形成することで達成できる<sup>314</sup>。そこで,ナノシリ カ微粒子とポリカチオンを用い,交互積層膜を形成した。シリカナノ微粒子分散液は分散安定性を得るために,ゼータ電位の 絶対値を高めるように調製されている。実際には,アルカリまたは酸を添加してゼータ電位を高く保持している。今回,図2 に示すように,アルカリ性側で分散した分散液のpHを低下させれば,ゼータ電位の低減に伴い,薄膜の屈折率が低下するこ とがわかった。



図 2 屈折率のpH依存性 Fig. 2 Dependence of refractive index on pH

#### (2) 考察

ゼータ電位の低減に伴い,粒子同士の静電的な反発が減少することで,分散液中での粒子の凝集が起こる。今回,ゼータ 電位の低減により,超低屈折率膜が得られた要因として,分散液中で不規則な形状の凝集体が生成し,それらが,吸着過程に おいて,互いに立体障害を起こして基板に膜を形成するため,と推定する(図3)。



図 3 分散状態と膜構造の概念図 Fig. 3 Dispersion condition and film structure

#### (3) 反射防止膜への応用

今回開発した形成条件を用いて作製した薄膜は、単層で色つきがないという特徴を持ち、最小表面反射率0.1%以下、可視 光領域(400 nm~700 nm)において1%以下の反射防止機能を持つことがわかった(図4)。これは、従来から真空プロセスで用 いられるフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)で形成したものと比べ、十分に低い反射率を示す。



図 4 反射スペクトルの比較 Fig. 4 Comparison of reflection spectra

また,マイクロレンズ形状へAR膜を形成した結果,図5に示すような,良好な形状追従性を示すことがわかった。得られた膜は多孔質の構造であり,膜強度の低さと防汚性がないことから,デバイス内部に装填される光学レンズへの適用が考えられる。



図 5 AR形成したマイクロレンズ (SEM像) Fig. 5 AR-coated micro-lens (SEM image)

# 5)今後の展開

- ・微粒子薄膜の機械強度(硬度)の向上
- ・交互積層法を用いた機能性薄膜の応用製品探索
- ・量産プロセスへの適用

#### 【参考文献】

- 1) G. Decher et al., "Thin Solid Films," 210/211,(1992)831
- 2) 国際公開W003/082481 A1(2003)

- 3) Y. Lvov et al., "Langmuir," 13,(1997)6195
- 4) Bravo J, Zhai L, Wu ZZ, et al., "Langmuir," 23,(2007)7293