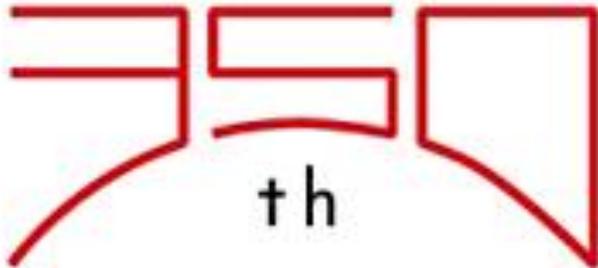


第4回マツモト技術講演会

新規高屈折率コーティング材料 ～低温焼成・屈折率1.9以上を目指して～

ANNIVERSARY



感謝の想いを、力に変えて。

平成25年5月24日



マツモトファインケミカル株式会社

研究グループ グループリーダー

橋本 隆治

目次

1.はじめに

マツモトファインケミカル紹介

2.高屈折率膜形成材料

2-1) 高温焼成型

2-2) 低温焼成型

3.まとめ

4.マツモトファインケミカルからの提案

新カタログのご紹介

～有機チタン化合物～

分類	製品名	官能基／配位子	用途
アルコキシド	TA-10	<i>i</i> -プロポキシド	<ul style="list-style-type: none"> ・エステル化触媒 ・ポリオレフィン重合触媒 ・絶縁ワニス架橋剤 ・無機塗料用バインダー ・酸化チタン膜形成剤 ・セラミックス焼結剤
	TA-21	<i>n</i> -ブトキシド	
	TA-23	<i>n</i> -ブトキシド	
	TA-30	2-エチルヘキソキシド	
溶剤系 キレート	TC-100	アセチルアセトネート	<ul style="list-style-type: none"> ・印刷インキ用架橋剤 ・溶剤系樹脂の密着性向上 ・塗料用ドライヤー ・表面処理剤 ・触媒（シリコーン硬化、ウレタン化等）
	TC-401	アセチルアセトネート	
	TC-201	オクチレングリコレート	
	TC-750	エチルアセトアセテート	
	TC-1040	リン酸エステル	
水系 キレート	TC-400	トリエタノールアミネート	<ul style="list-style-type: none"> ・水系架橋剤 ・PVA樹脂耐水化剤 ・水系樹脂と金属の密着性向上剤 ・酸化チタン膜形成剤 ・水系分散剤
	TC-310	ラクテート	
	TC-300	ラクテートアンモニウム塩	
	TC-315	ラクテート	

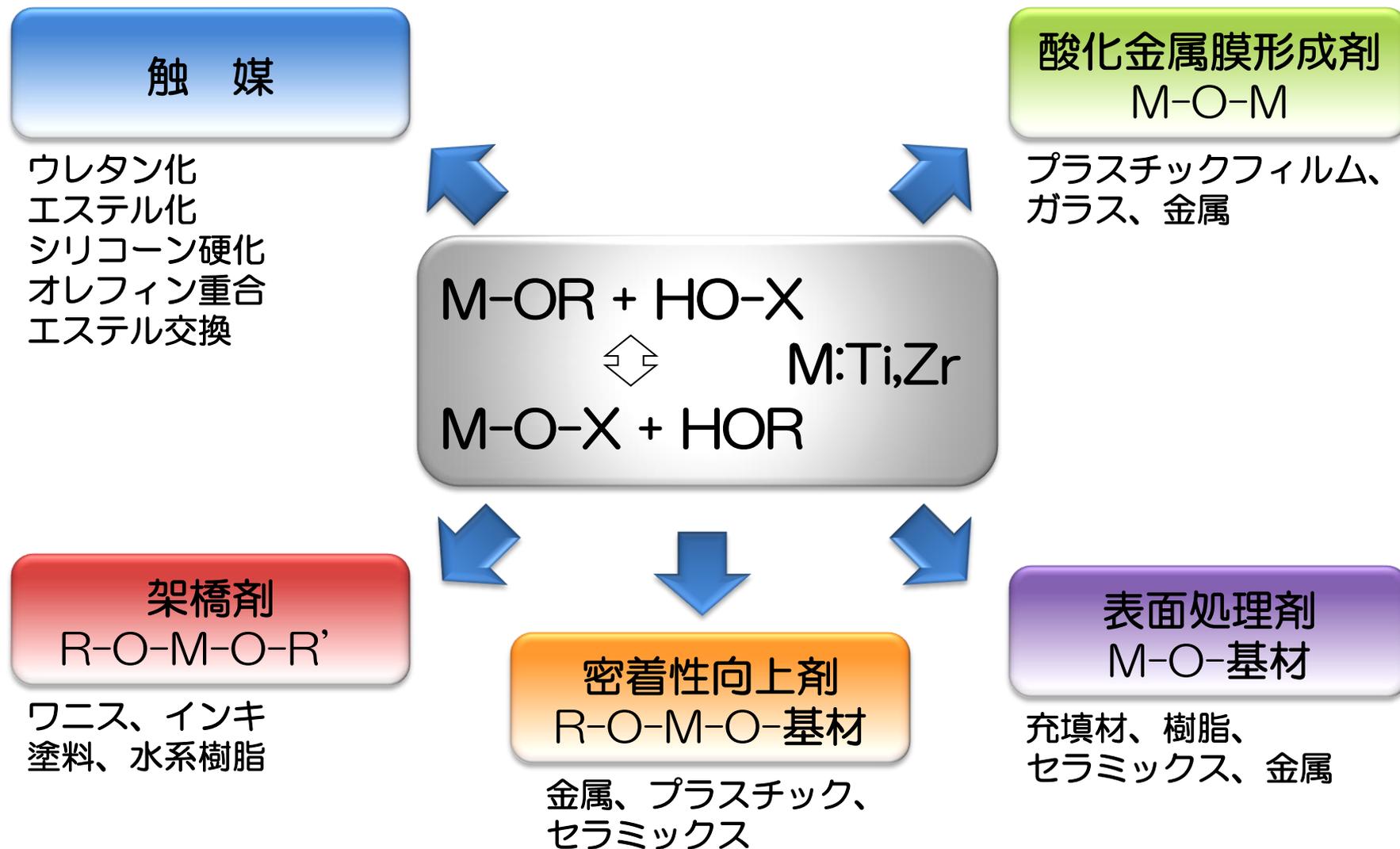
新カタログのご紹介

～有機ジルコニウム化合物～

分類	製品名	官能基／配位子	用途
アルコキシド	ZA-45	<i>n</i> -プロポキシド	<ul style="list-style-type: none"> ・エステル化触媒 ・ポリオレフィン重合触媒 ・酸化ジルコニウム膜形成剤 ・セラミックス焼結剤
	ZA-65	<i>n</i> -ブトキシド	
キレート	ZC-150	アセチルアセトネート	<ul style="list-style-type: none"> ・白色インキ、塗料用架橋剤 ・カップリング剤 ・触媒(シリコーン硬化、ウレタン化等) ・溶剤系樹脂の密着性向上
	ZC-540	アセチルアセトネート	
	ZC-700	アセチルアセトネート	
	ZC-580*	エチルアセトアセテート	
溶剤系 アシレート	ZC-320*	ステアレート	<ul style="list-style-type: none"> ・撥水剤 ・カップリング剤
水系 アシレート	ZC-126*	塩化ジルコニウム +アミノカルボン酸	<ul style="list-style-type: none"> ・水系架橋剤 ・PVA樹脂架橋剤

*：受注生産品

【オルガチックスの機能・用途】



目次

1.はじめに

マツモトファインケミカル紹介

2.高屈折率膜形成材料

2-1) 高温焼成型

2-2) 低温焼成型

3.まとめ

4.マツモトファインケミカルからの提案

なぜ高屈折率材料が必要？

反射防止膜

タッチパネル

有機EL関連（照明等）

太陽電池

等



高屈折率材料の情報（web情報より）

社名	屈折率	材料の内容	用途、備考
NTTアドバンス テクノロジー(株)	1.675	アクリル系 (ナノ粒子分散系)	カメラレンズ、メガネレンズなどへ、光入出力の高効率化、光エネルギーの高効率変換。
三井化学(株)	1.65	熱硬化型エポキシ樹脂 エポキシ-チオール硬化系	有機EL等の発光デバイスのシール材
大日本塗料(株)	1.67	ATO/ZrO ₂ 複合材料 紫外線硬化性樹脂 光重合開始剤を添加	機能性透明導電ナノコーティング材

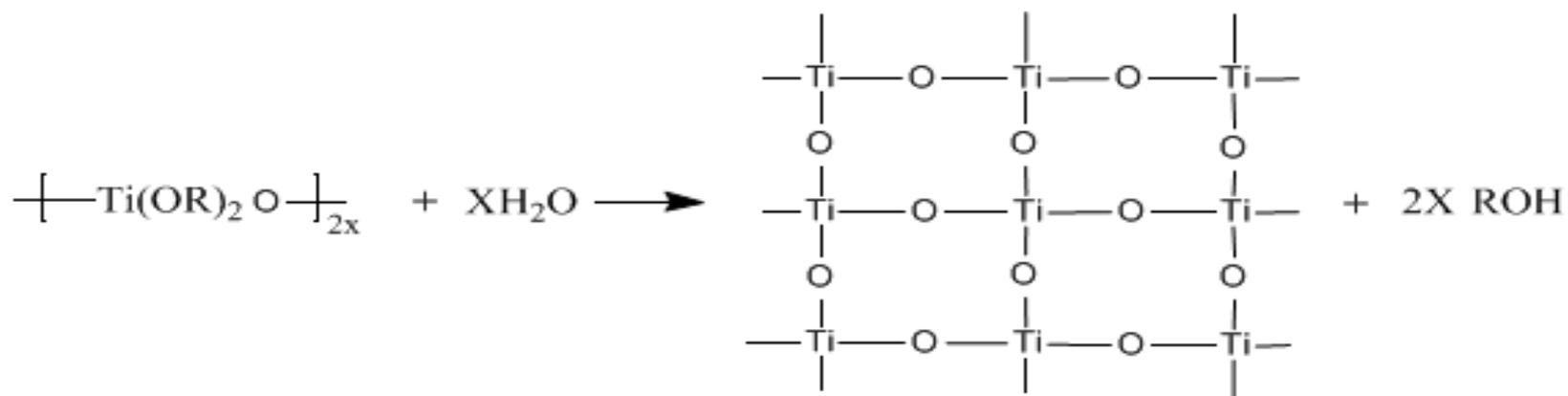
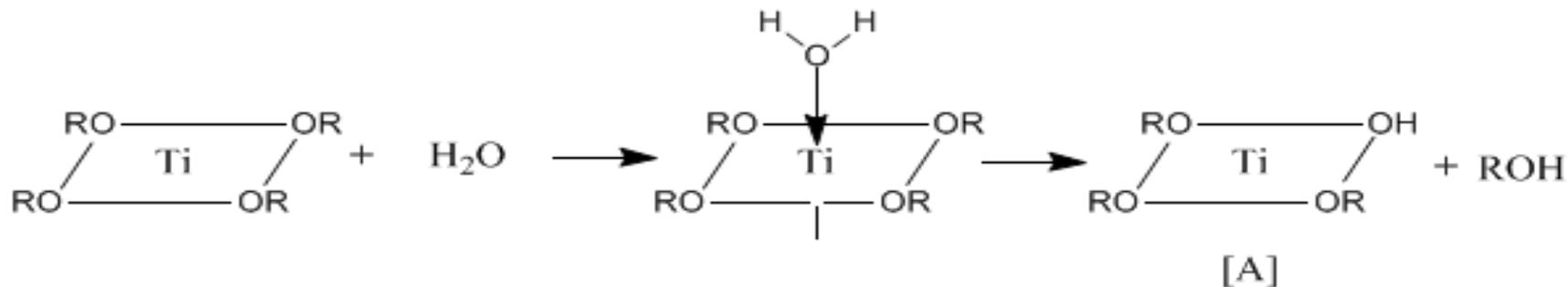
高屈折率膜材料と用途

高屈折率材料

金属酸化物	屈折率
酸化亜鉛	2.0
酸化チタン（ルチル型）	2.7
酸化ジルコニウム	2.2
酸化ニオブ	2.3
酸化タンタル	2.2

オルガチックスを利用すれば、高屈折率膜の形成が期待できる

オルガチックスは・・・



酸化チタン膜

焼成条件の定義

本講演では、以下のように定義する

	焼成条件	対象基材
高温焼成	200°C以上	ガラス
低温焼成	150°C以下	ガラス、 フィルム（主にPET）

目次

1.はじめに

マツモトファインケミカル紹介

2.高屈折率膜形成材料

2-1) 高温焼成型

2-2) 低温焼成型

3.まとめ

4.マツモトファインケミカルからの提案

成膜方法と評価方法

基材：

ガラス（松波硝子工業社製 スライドガラス）

PETフィルム

（帝人デュポンフィルム社製 厚み：50 μ m）

塗布：

バーコーター法 または ディップ法

評価方法

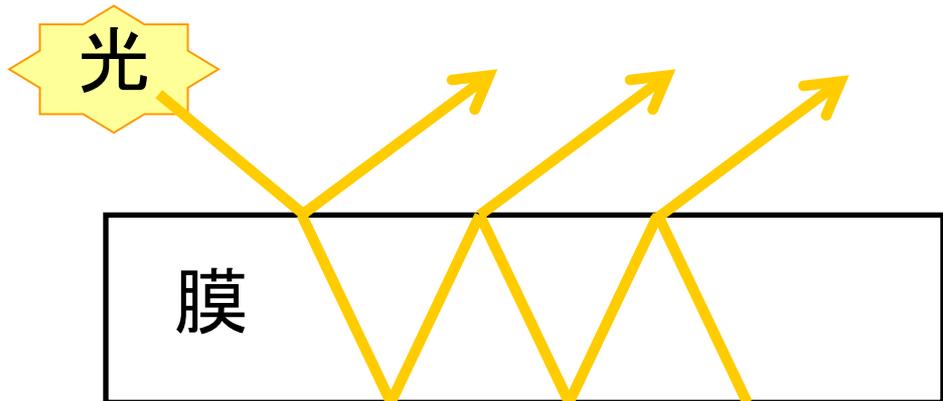
ラブオフ性：

皮膜上を指で強く擦過した後、膜脱落の有無を目視で観察

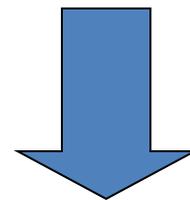
セロテープ剥離：

皮膜上にセロハンテープを貼り付け、剥離後、膜脱落の有無を目視で観察

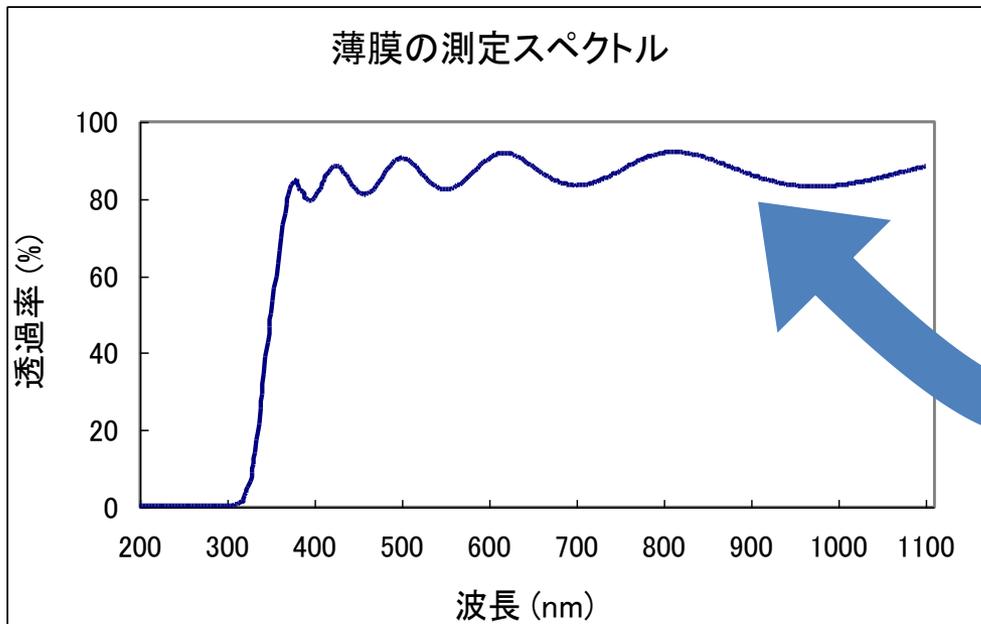
屈折率測定法と原理



膜の上面と下面の界面
での反射が起こる



反射光同士が干渉



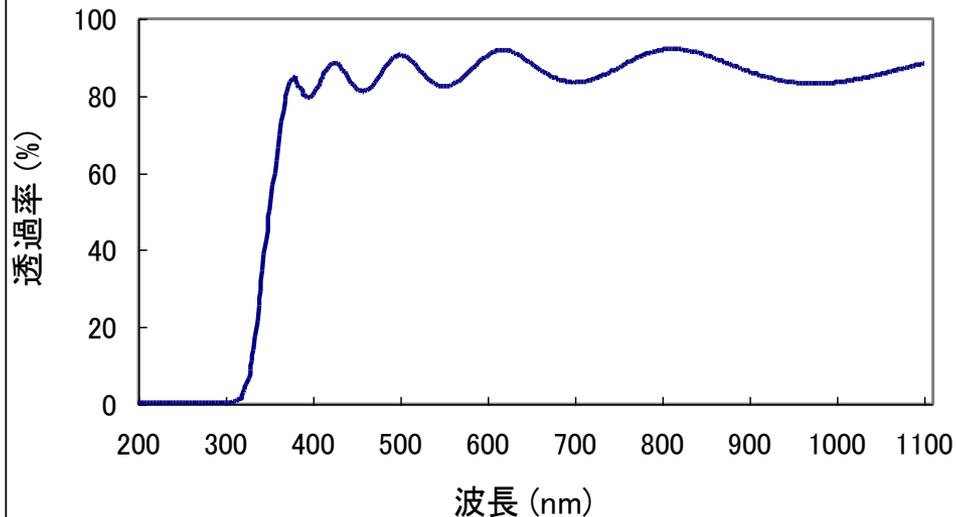
計算方法

$$R = (1 - T_m) / (1 + T_m)$$

$$n_f^2 = n_s (1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R})$$

$$4n_f d / \lambda = m$$

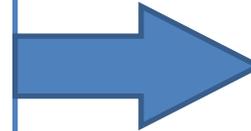
薄膜の測定スペクトル



- R : 反射率
- n_f : サンプルの屈折率
- m : 干渉次数
- T_m : 膜の透過率
- n_s : 基板の屈折率
- d : 膜厚

高温焼成型

有機チタン、
ジルコニウム化合物



酸化膜

ガラス基材に対する機能性付与

高屈折率

+

光触媒

親水性

耐溶剤性

耐酸性

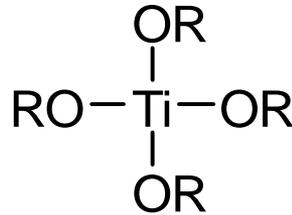
耐アルカリ性

等

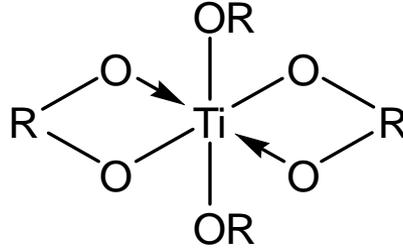
有機チタン化合物の利用と高屈折率膜

オルガチックスシリーズ

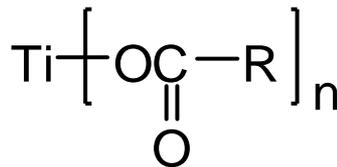
アルコキシド



キレート

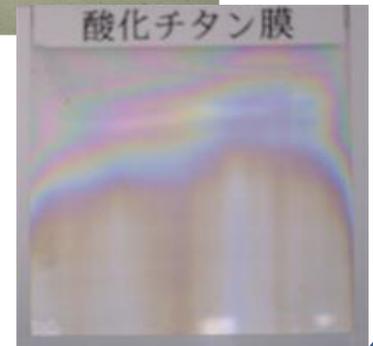


アシレート

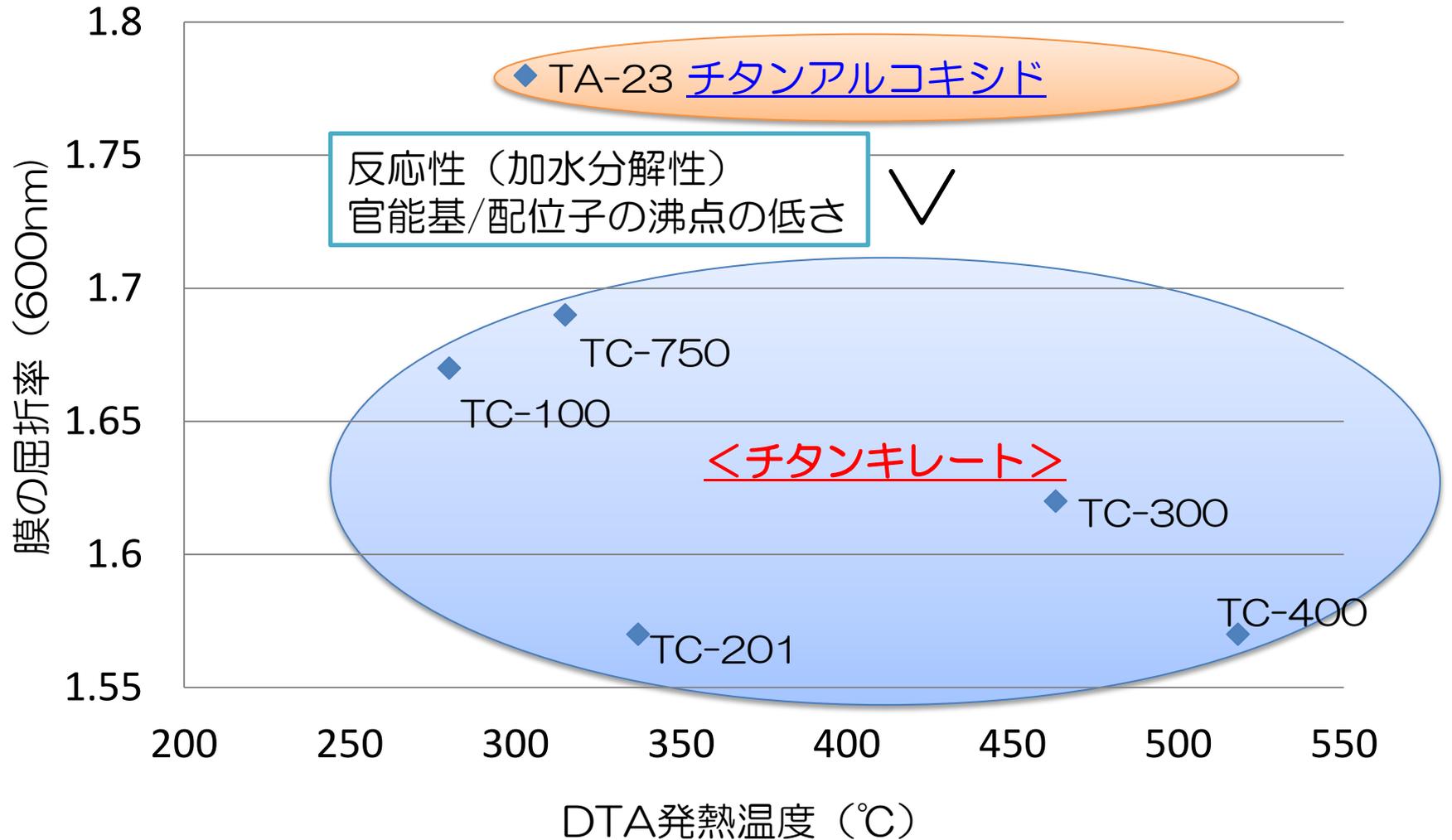


焼成

酸化チタン
 TiO_2



オルガチックスにおける官能基/配位子の熱分解性と屈折率



焼成条件：200°C×30秒

オルガチックスを使用した屈折率測定より

傾向として・・・

①官能基/配位子の熱分解温度
が低いほど・・・
(DTAの発熱ピークより)

②加水分解性が高い程・・・
(**アルコキシド** > **キレート**)

③官能基/配位子の沸点
が低い程・・・
(**アルコキシド** > **キレート**)

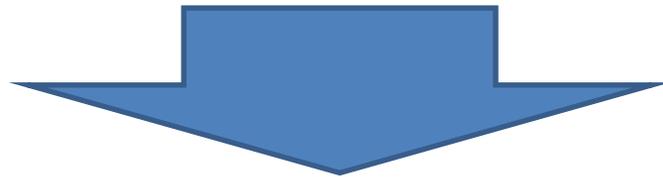


屈折率
が高い

「アルコキシド」と「キレート」

高屈折率を発現するためには・・・

- ☆官能基/配位子が熱分解しやすい
- ☆加水分解しやすい
- ☆官能基/配位子の沸点が低い



チタンアルコキシド化合物

チタンアルコキシド化合物

低級アルコキシドは、
熱分解し易く、反応性が高く、
官能基/配位子の沸点は低いが・・・

反応性（加水分解）が高すぎるため・・・

→TiO₂化が急激に進み白化原因

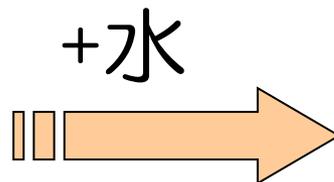
→チタン化合物自体が一部揮発し白化原因

→湿度の影響を非常に受けやすい

オリゴマー化による改良

モノマー

チタンアルコキシド
チタンキレート
チタンアシレート



チタンオリゴマー

【チタンオリゴマーは、モノマーと比較して】

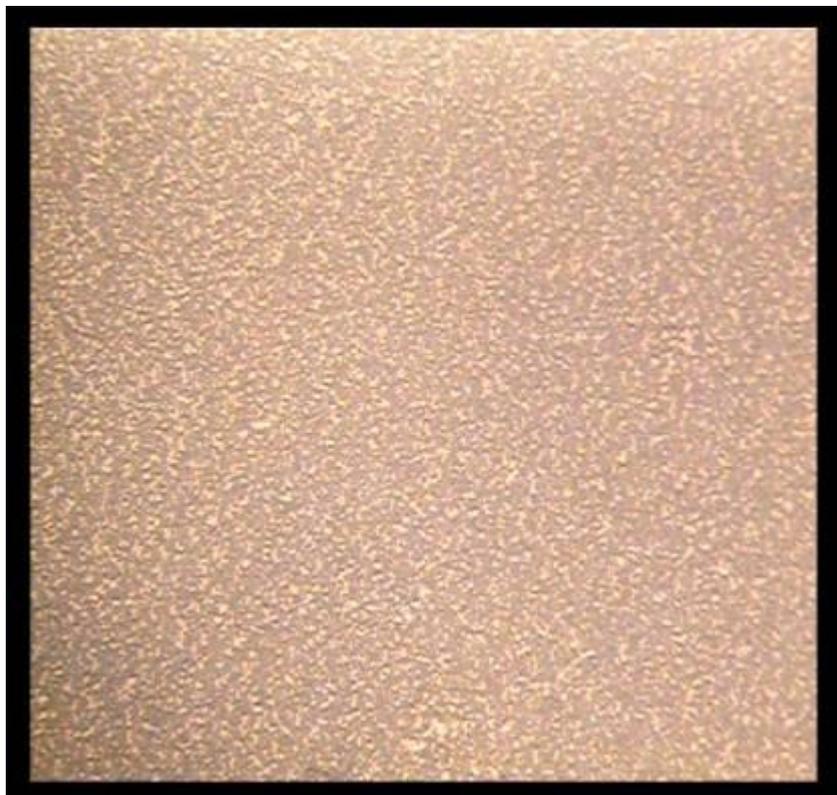
高い成膜性・濡れ性

安定性制御

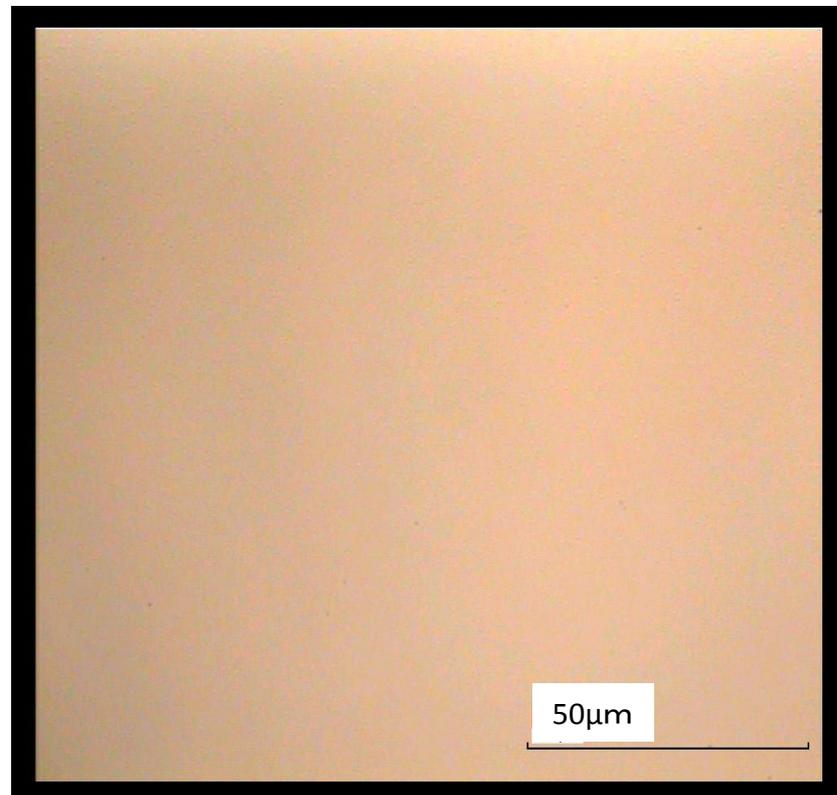
密着性

モノマーとオリゴマーの膜

チタンアルコキシド モノマー



チタンアルコキシド オリゴマー



基 材：PET

硬化条件：150℃×30秒

新しいチタンオリゴマー製品群

オルガチックスTC-130

(チタンキレートオリゴマー)

【特徴】

- ★モノマーと比較して成膜し易い
- ★ガラス等の基材に対する密着性が高い
- ★チタンアルコキシドオリゴマーに比べてハンドリングし易い

オルガチックスTC-130物性

焼成条件	膜外観	屈折率 (600nm)	ラブオフ 性	セロテープ 剥離
400°C× 5m i n		—	—	—
400°C× 60m i n		1.80	○	○

高温焼成型

高い屈折率を得るためのポイント・・・

- ①官能基/配位子が熱分解し易い
- ②加水分解し易い
- ③官能基/配位子の沸点が低い

成膜性、ハンドリングにおいては・・・

(良) オリゴマー > モノマー (悪)

高温焼成型の製品

オルガチックスTC-130

目次

1.はじめに

マツモトファインケミカル紹介

2.高屈折率膜形成材料

2-1) 高温焼成型

2-2) 低温焼成型

3.まとめ

4.マツモトファインケミカルからの提案

低温焼成型

高温焼成型

屈折率は高いが・・・

基材は限定される。

(ガラス、金属、セラミック材料等)

⇒プラスチック材料（フィルム、レンズ等）に使用
できない

150°C以下で焼成し、

1.9以上の屈折率を得ることは可能？

分散体ではなく、ゾル-ゲル法で

無機粒子（酸化チタン、酸化ジルコニウム）+バインダー

長所：

- ★酸化チタンの高い屈折率が得られる
- ★酸化チタン量のコントロールで屈折率の調整可能

短所：

- ☆1.9以上の屈折率の発現には多くの酸化チタンが必要
- ☆薄膜ではバインダー量が少なくなるため、耐擦過性が不足
- ☆酸化チタン量が多くなると透過率の低下につながる可能性

有機チタン化合物を使用したゾル-ゲル法のみで、
達成できないか

アルコキシドとキレート

	特徴
アルコキシド	<ul style="list-style-type: none">・ 熱分解し易い・ 加水分解し易い（反応性に富む）・ 成膜時に白化し易い
キレート	<ul style="list-style-type: none">・ 熱分解し難い・ 加水分解はアルコキシドに比べて遅い・ 成膜し易いが、膜中に有機物残存

モノマーとオリゴマー

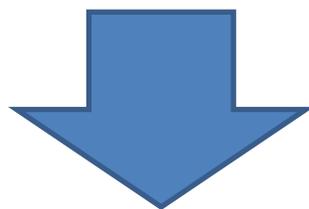
	特徴
モノマー	<ul style="list-style-type: none">・ 分解し易い・ 加水分解し易い・ 成膜時に白化し易い・ クラックが入り易い
オリゴマー	<ul style="list-style-type: none">・ モノマーに比べると分解しにくい・ 加水分解はモノマーと同程度・ 成膜し易い

チタンオリゴマー

チタンアルコキシドの反応性を制御して

→オリゴマー化

・・・→反応性+成膜性を兼ね備える

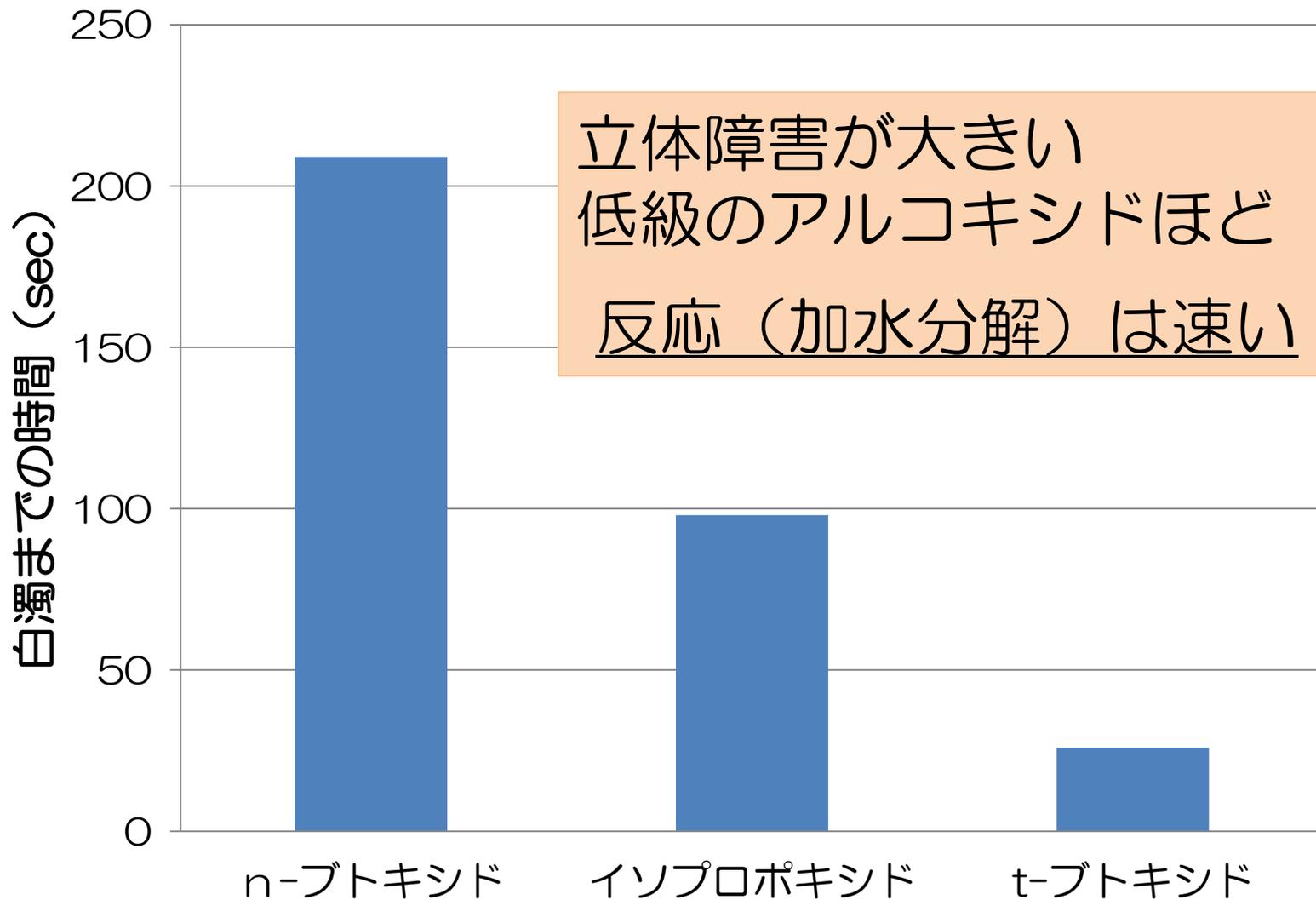


塗布して、低温焼成のみで膜化

・・・→Ti-O-Ti結合を多く含む

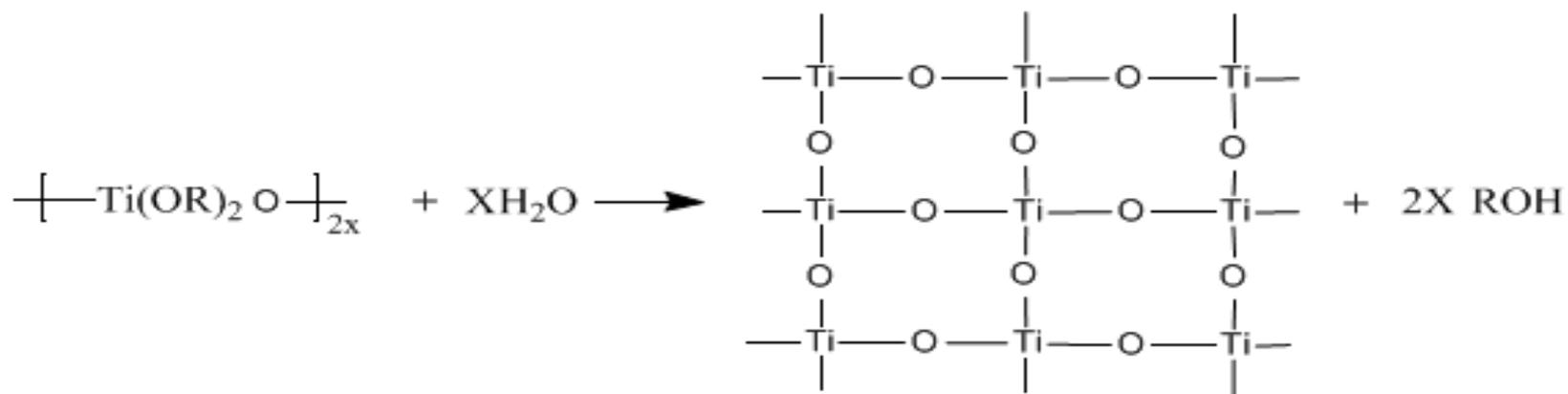
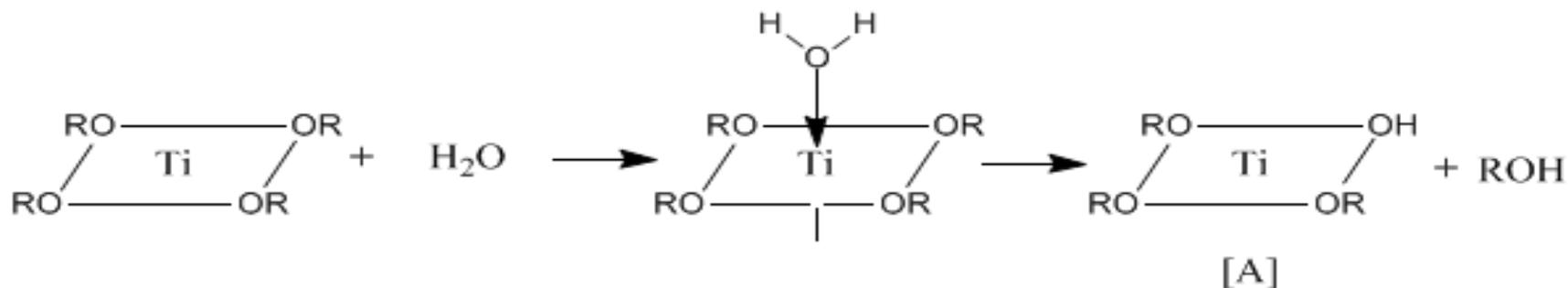
高屈折率膜が得られる？

チタンアルコキシドの加水分解性



【アルコキシド化合物の性状】

～加水分解反応～

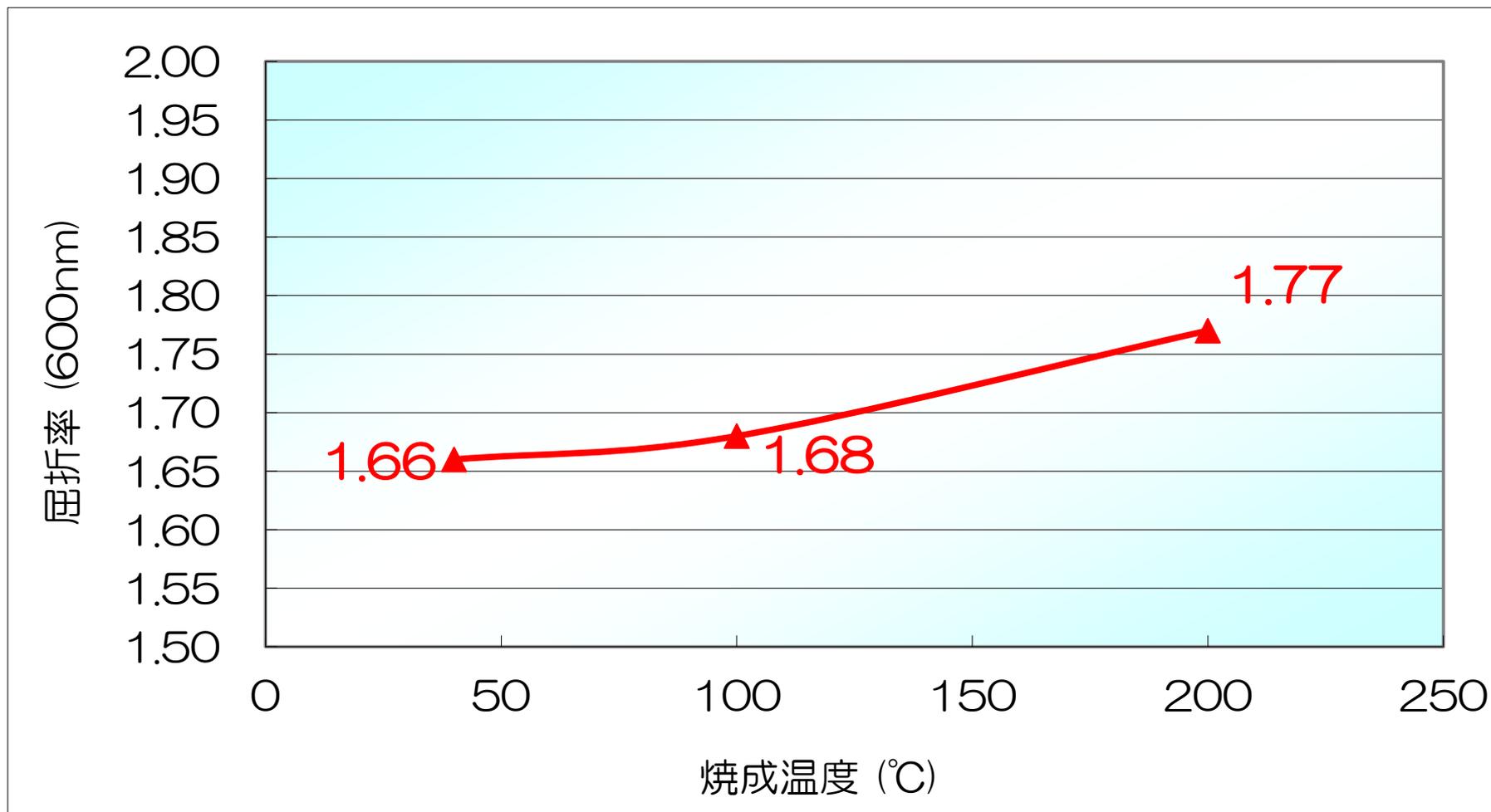


ゾル-ゲル法によるオリゴマー化



	化合物外観	膜外観
C ₃ 以下の アルコキシド	白濁、白沈	—
C ₄ 以上の アルコキシド	微濁～透明	クラックなし

チタンアルコキシドオリゴマー使用膜



* 乾燥時間 : 30sec

ゾル-ゲル反応制御によるオリゴマー化

チタンアルコキシオリゴマー

：屈折率は1.7程度

→更に高めるためには

・・・活性が高いアルコキシド

しかし・・・

反応性が高ければ高いほど：

加水分解速度が速い＝不安定

⇒透明な塗布液にならず白濁、白沈

⇒水の添加量、添加方法等、制御が難しい

ゾル-ゲル反応制御によるオリゴマー化

ゾル-ゲル反応を反応手法、添加剤の添加などにより制御することで・・・

活性の高い低級チタンアルコキシドの

オリゴマー化反応の制御法確立

⇒チタンアルコキシドの高反応性を維持

⇒チタンオリゴマーの成膜性

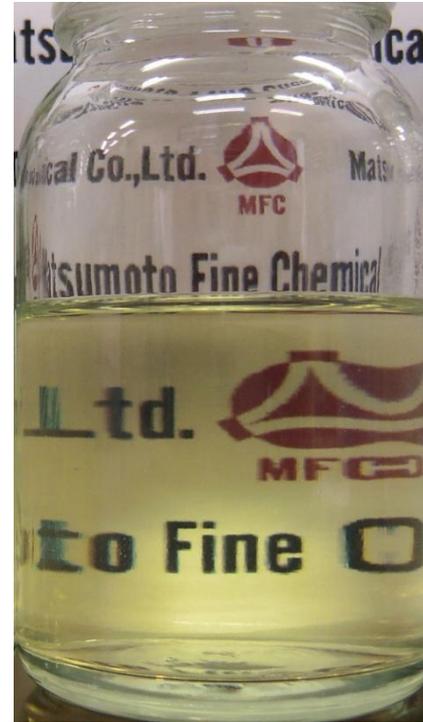
低温焼成条件下において

均一で、且つ高屈折率な膜が形成可能

ある特定の方法により・・



従来法



改良法

低級アルキルのチタンアルコキシドオリゴマー
でも均一溶液が得られる

膜外観写真

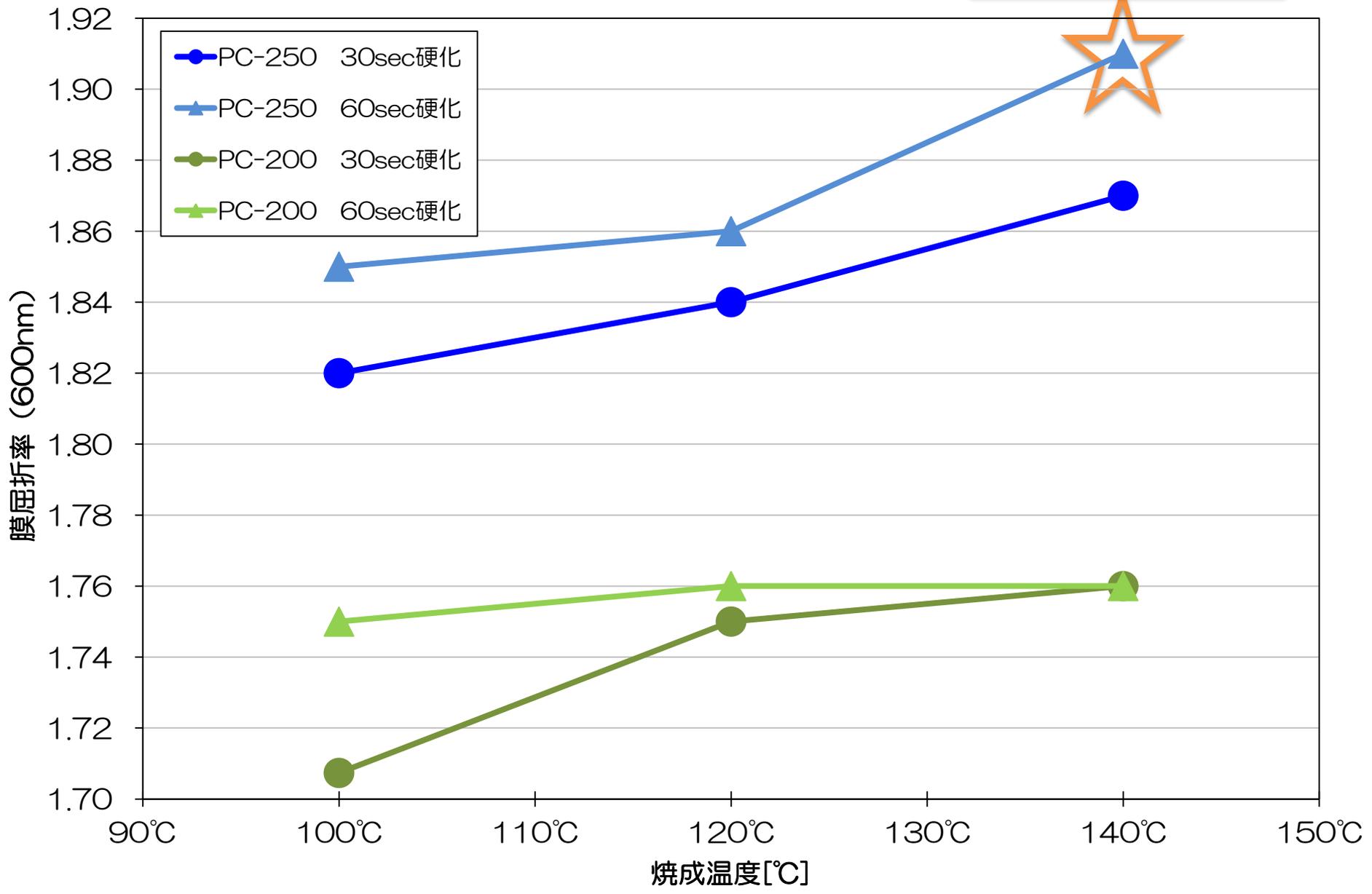


均一で、透明性が高い膜が得られる

低温硬化型 高屈折率膜材料

	屈折率 (600nm)	ラブオフ 性	セロテープ 剥離	化審法
オルガチックス PC-200	1.76	△	○	既存化学物質
オルガチックス PC-250	1.91	○	○	新規化学物質

1.9以上を達成



低温焼成型

ゾル-ゲル法+ α の方法にて

PETフィルムなどに塗布可能な焼成温度で
最高1.91の屈折率が得られる組成物が完成

新規提案サンプル

オルガチックス PC-250

目次

1.はじめに

マツモトファインケミカル紹介

2.高屈折率膜形成材料

2-1) 高温焼成型

2-2) 低温焼成型

3.まとめ

4.マツモトファインケミカルからの提案

まとめ

高温焼成型：ガラス等に塗布

☆オルガチックス TC-130

チタンオリゴマーによる均一な膜を形成

低温焼成型：フィルム等に塗布

☆オルガチックス PC-250

☆オルガチックス PC-200

フィルム等の耐熱性が低い対象物にも成膜可能

最大1.91 (600nm) の高い屈折率を発現可能

今後の課題

- ☆ハードコート性
- ☆厚膜化（500nm以上）
- ☆更なる低温焼成型（100℃以下）
- ☆更なる高屈折率化（2.00up）

等

今後、更に改良し、お客様のご要望に
お応え致します

マツモトファインケミカルは

有機チタン、ジルコニウム化合物の更なる進化

- ・オリゴマー化による新機能性材料開発
- ・環境に優しい高機能性材料の開発

今までの知見蓄積より

- ・チタンやジルコニウム以外の金属源
を使用した製品開発

お困りのことがありましたら、
お気軽にご相談下さい

ご静聴ありがとうございました



<http://www.m-chem.co.jp/>