



平野 杏奈 ひらの あんな
電子材料研究所 電子情報材料研究グループ

ナノ分散材料 (総論～ナノジルコニア分散材料まで)

近年、ナノテクノロジーと呼ばれるナノサイズ(10億分の1m)を対象とする領域、すなわち原子や分子レベルの非常に微細なスケールを扱う技術が世界規模でブームとなっている。この発端は、2000年当時のアメリカ合衆国クリントン大統領によって発表されたNNI(National Nanotechnology Initiative: 国家ナノテクノロジー計画)が大きく注目されたことである。アメリカ合衆国政府は国家予算にナノテクノロジーの研究開発費用として、2004年予算でおよそ10億ドルという巨額の費用を投資している。一方、日本においても2002年に文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトが発足し、ナノテクノロジーの研究開発を支援する活動が活発的に行われている。

現在ではナノテクノロジー関連の製品は800を超えており、スマートフォンやタブレットのタッチパネルをはじめ、日焼け止めクリームなどの化粧品からメガネのフレームなどといった用途でのナノテック産業が大きく発展する兆しが現れている(表1)¹⁾。

当社は多種の界面活性剤を保有し、新規の開発、製造を行っている。また、それらに基づいた界面制御に関する知見・応用技術も多く有しており、これら技術を利用した新規ナノ材料製品の開発に取り組んでいる。

本稿では有機物と無機ナノ粒子の複合化手法、およびそれを応用した当社開発品分散体とその物性について紹介する。

1. 多種多様な特性を持つナノ材料

ナノ材料には大きく分けてカーボン材料(フラーレン、ナノチューブ、ナノファイバー、グラフェンなど)、金属(金、銀、銅など)、金属酸化物(シリカ、チタニア、ジルコニアなど)など多種多様な特性を持つものが開発されており、その市場は年々拡大している²⁾。

これらナノ材料を水や有機溶剤、樹脂などの媒体中に分散させる研究開発が日本国内においても活発的に行われている。しかしながら、粒子をナノサイズに小さくするにしたがってvan der Waals引力の影響が大きくなり粒子の凝集が発生するため、透明性が低下するなどといった問題が発生する。そこで凝集を防ぐため、粒子と粒子あるいは粒子と樹脂の界面制御が必要となる。図1に示したように、当社独自の界面制御技術を駆使して、分散質であるナノ粒子を分散媒中に均一分散させることに成功している。

その中でも光硬化樹脂と金属酸化物の組合せは有機物

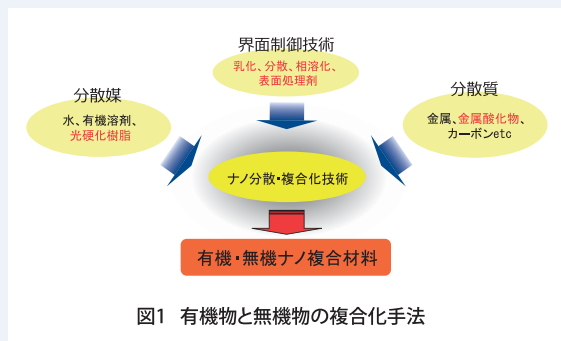


図1 有機物と無機物の複合化手法

表1 ナノマテリアルの市場動向

年度	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
販売量(t)	60.0	95.1	151.6	399.0	558.0	1052.0	1472.0	1970.0
販売金額(百万円)	12,100	15,000	24,300	37,200	48,500	61,500	74,400	98,700



単独では達成しえない高屈折率などの物性を期待することができることが特長である。さらに金属酸化物をナノサイズまで小さくすることで高透明性を発現できるため、スマートフォンや薄型テレビなどの光学調整層などに現在使用されている。また、薄型化など高機能化が期待され、次世代の光学材料への応用が非常に注目されている。

2. 当社開発ナノジルコニア分散体の特長

当社では高屈折率な金属酸化物としてナノサイズのジルコニアと光硬化樹脂であるアクリレートモノマーを均一分散させたナノジルコニア分散体の開発に成功した。

当社開発のナノジルコニア分散体は次のような特長を有している。

1) 高透明性

当社開発品であるナノジルコニア分散体はジルコニアの平均粒子径が2~3nmと一般的なナノ粒子に比べ非常に

に小さく、ほぼ一次粒子の状態で分散媒中に安定化して存在しているのが特長として挙げられる。図2に光硬化樹脂に分散した一例を示す。他社品と比べても透明性が明瞭に向上しており、一次粒子の状態で安定性に優れていることがわかる。また、このナノジルコニア粒子分散溶液のTEM写真(図3)では、ナノジルコニア粒子が密に充填された構造を有しており、高屈折率という光学的な機能を発現するために有利な状態が観察できる。

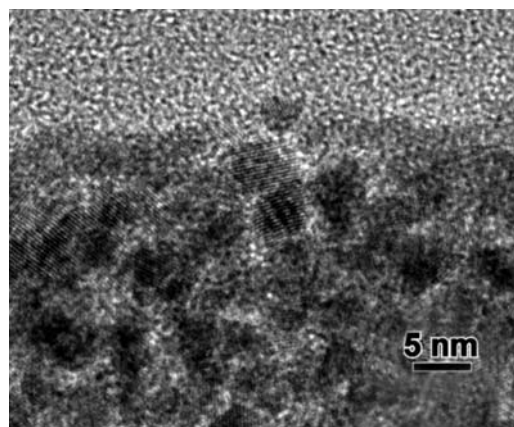


図3 当社ジルコニア粒子のTEM画像

2) 粒子の高濃度化

一般的に分散粒子の濃度を増加させると、分散安定性が低下し、粒子同士の凝集が起こりやすくなるため、透明性が低下する。

当社開発品であるナノジルコニア分散体は、高濃度でも安定した分散性を示す。例えば硬化物組成がジルコニア粒子80wt%、樹脂成分20wt%(溶剤希釈タイプ)というジルコニアが高濃度であっても、硬化した塗膜(ZrO₂分散体)の透過率はDPHAなどの樹脂成分単独が示す透過率とほとんど差がない値を示していることから、透明性が



図2 ナノジルコニア分散体の外観

左:他社品(ジルコニア平均粒子径30~50nm分散体)

右:当社品(ジルコニア平均粒子径2~3nm分散体)

非常に高く、凝集することなく安定した分散状態が維持できていることがわかる(図4、5)。

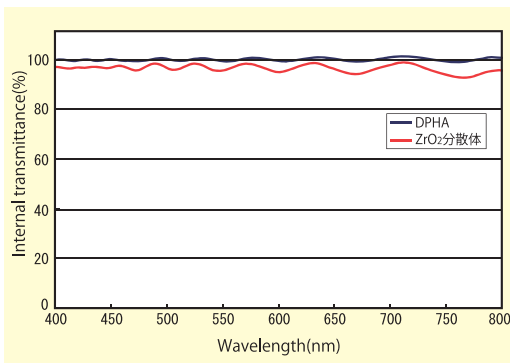


図4 ジルコニア分散体塗膜の透過率

ジルコニア粒子80wt%、樹脂20wt%(モデル樹脂:DPHA)

待できる。また、ジルコニア濃度を広い範囲でコントロールすることにより屈折率を目的の値に制御することも可能である(図6)。

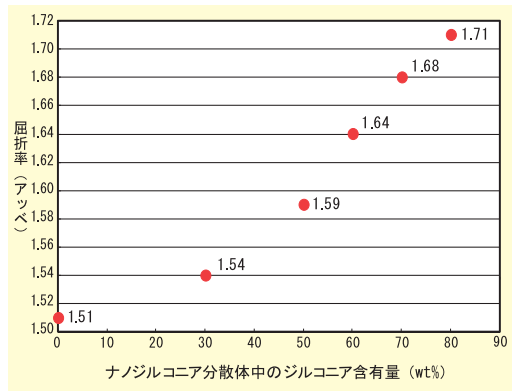


図6 ジルコニア含有量と屈折率(モデル樹脂:DPHA)



図5 ジルコニア分散体塗膜の外観(膜厚:3μm、基板:TACフィルム)

3) 屈折率の調整が容易

一般的な光硬化樹脂の屈折率に対して、ジルコニアの屈折率は2.1と高いため高濃度になると高い屈折率が期

当社開発品であるナノジルコニア分散体はジルコニアの含有量を1~85wt%の範囲で安定な分散を維持したまま調整することが可能であり(溶剤希釈タイプ)、屈折率は高濃度のジルコニア含有量で1.7以上に達成する。分散媒に光硬化樹脂であるDPHAを用いた場合、添加量に応じて屈折率を変えることができるため、要望に応じた屈折率に調整することが可能である。これら硬化物は安定なジルコニアの分散状態を示しており、いずれのジルコニア濃度においても透明性を維持した塗膜作製が可能である。

4) 溶剤使用に対する自由度

分散系の材料では、溶剤希釈されているほうが分散質の濃度を下げることができるため分散安定性を高めやすい。しかしながら、塗布する基材が溶剤の侵食など影響を受ける場合、使用できる溶剤が制限されたり、使用自体が制限される場合がある。

当社開発品であるナノジルコニア分散体は溶剤希釈タイプと溶剤希釈をしていない無溶剤タイプの対応が可能となっており、無溶剤タイプではジルコニアの濃度を1~60wt%の範囲で調整することが可能である。

図7は全く溶剤を使用せずに光硬化樹脂にジルコニア粒子を分散した溶液を示し、さらに図8はその硬化皮膜の写真を示している。分散溶液および硬化皮膜ともに高い透明性を示しており、無溶剤の分散体であっても高い分散安定性を示していることがわかる。

5) 分散媒となる樹脂のカスタマイズ

当社開発品であるナノジルコニア分散体は分散媒である光硬化樹脂を適宜変更し選択することが可能であり、高硬度、粘着性、高屈折率など物性に応じた設計を可能としている。また、これまでに顧客が指定する光硬化樹脂への分散も数多く実施しており、顧客要望に応じた分散体作製が可能である。

3. 次世代の光学材料への応用展開

本稿にて紹介したナノジルコニア分散体はジルコニア粒子を高濃度添加しても安定な分散性を維持しており、透明性と屈折率を大幅に上昇させた透明塗膜材料として期待できる。また、開発段階ではあるが、分散質として、ジルコニア以外のナノサイズの金属酸化物(チタニア、シリカなど)や金属(金、銀、銅)、カーボン材料(ナノチューブなど)、分散媒として、熱硬化性樹脂(エポキシ樹脂、シリコーン樹脂など)などへの分散適用を検討しており、市場のニーズにあった高機能製品の開発を進めている。

参考文献

- 1) 経済産業省ホームページ
- 2) 富士マーケティングレポート・CR通巻1145号 富士経済グループ



図7 ジルコニア分散体および樹脂の外観

左:樹脂

[モデル樹脂:ペンタエリスリトールトリアクリレート(当社製:PET-3)]

右:ジルコニア分散体

[ジルコニア粒子50wt%、樹脂50wt%(モデル樹脂:PET-3)]



図8 ジルコニア分散体塗膜の外観(膜厚:100 μ m、基板:ガラス)