

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-182605

(P2007-182605A)

(43) 公開日 平成19年7月19日(2007.7.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 16/505 (2006.01)	C23C 16/505	4F006
C08J 7/06 (2006.01)	C08J 7/06 CEPB	4K030
H01L 21/288 (2006.01)	C08J 7/06 CER	4M104
H01L 21/28 (2006.01)	C08J 7/06 CEZ	5F053
H01L 21/316 (2006.01)	H01L 21/288 ZNMZ	5F058

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-1264 (P2006-1264)

(22) 出願日 平成18年1月6日(2006.1.6)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 廣瀬 達也

東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
タテクノロジーセンター株式会社内

(72) 発明者 福田 和浩

東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
タテクノロジーセンター株式会社内

(72) 発明者 尾▲崎▼ 浩司

東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
タテクノロジーセンター株式会社内

Fターム(参考) 4F006 AA02 AA12 AA17 AA18 AA19

AA22 AA35 AA36 AA38 AA40

AB73 BA07 CA08 DA01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法及び薄膜

(57) 【要約】

【課題】高性能で均一な薄膜を、効率的に、かつ常温でも形成可能な薄膜形成方法とそれにより得られる薄膜を提供する。

【解決手段】ナノ粒子を基材に付与し、基材上に付与された該ナノ粒子を大気圧プラズマ処理することにより、薄膜を形成する薄膜形成方法であって、該大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下で、対向する電極間にガスを供給し、該電極間に高周波電界を発生させることによって該ガスを励起ガスとし、該励起ガスに基材上に付与された該ナノ粒子を晒す処理であることを特徴とする薄膜形成方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノ粒子を基材に付与し、基材上に付与された該ナノ粒子を大気圧プラズマ処理することにより、薄膜を形成する薄膜形成方法であって、該大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下で、対向する電極間にガスを供給し、該電極間に高周波電界を発生させることによって該ガスを励起ガスとし、該励起ガスに基材上に付与された該ナノ粒子を晒す処理であることを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 2】

前記ガスが、窒素を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 3】

前記ナノ粒子の平均粒子径が、1 nm 以上、20 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜形成方法。

10

【請求項 4】

前記ナノ粒子が、金属原子含有化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 5】

前記金属原子含有化合物の金属原子が、In、Ga、Al、Sn、Ge、Sb、Bi 及び Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 4 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 6】

前記基材が、樹脂フィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

20

【請求項 7】

前記基材を、電極間に配置することにより大気圧プラズマ処理を施すことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 8】

ナノ粒子を大気圧プラズマ処理し、該大気圧プラズマ処理したナノ粒子を基材上に付与することにより薄膜を形成する薄膜形成方法であって、該大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下で、対向する電極間にガスを供給し、該電極間に高周波電界を発生させることによって該ガスを励起ガスとし、該励起ガスに該ナノ粒子を晒す処理であることを特徴とする薄膜形成方法。

30

【請求項 9】

前記ガスが、窒素を含有することを特徴とする請求項 8 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 10】

前記ナノ粒子の平均粒子径が、1 nm 以上、20 nm 以下であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 11】

前記ナノ粒子が、金属原子含有化合物であることを特徴とする請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 12】

前記金属原子含有化合物の金属原子が、In、Ga、Al、Sn、Ge、Sb、Bi 及び Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 11 に記載の薄膜形成方法。

40

【請求項 13】

前記基材が、樹脂フィルムであることを特徴とする請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 14】

前記基材を、電極間に配置することにより大気圧プラズマ処理を施すことを特徴とする請求項 8 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 15】

50

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法により形成されたことを特徴とする薄膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の薄膜形成方法とそれにより得られる薄膜に関する。

【背景技術】

【0002】

機能性薄膜、例えば、電極膜、誘電体保護膜、半導体膜、透明導電膜、エレクトロクロミック膜、蛍光膜、超伝導膜、誘電体膜、太陽電池膜、反射防止膜、耐摩耗性膜、光学干渉膜、反射膜、帯電防止膜、導電膜、防汚膜、ハードコート膜、下引き膜、バリア膜、電磁波遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、紫外線吸収膜、潤滑膜、形状記憶膜、磁気記録膜、発光素子膜、生体適合膜、耐食性膜、触媒膜、ガスセンサ膜、装飾膜等を、高性能で、かつ安価に製造する方法が求められている。

10

【0003】

従来、このような高機能性薄膜の形成方法としては、例えば、塗布方式に代表される湿式製膜法、あるいは、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空製膜法によって形成されていたが、得られる性能と、設備等のコストとの両立が難しかった。上記方法に対し、WO 02 / 48428号パンフレットや特開 2004 - 68143号公報等により、大気圧プラズマ法を用いる薄膜形成方法により、これらが両立できるこ

20

【0004】

一方、金属ナノ粒子を含有したコロイド分散剤を基材に塗布し、焼成することで、高性能な透明導電膜を形成する方法が開示されている（特許文献1参照）が、この方法では高性能な透明導電膜を得るためには、約500 という高い焼成温度を必要とし、適用できる基材が耐熱性のものに限定されるという課題を抱えている。また、金属ナノ粒子を含有したコロイド分散剤を基材に塗布し、乾燥後、レーザー照射で焼成することで基材を暖めず、高性能な透明導電膜を形成する方法が開示されている（特許文献2参照）。しかし、この方法では、レーザー光をスキャンする必要があるため、レーザー照射に時間を要し、生産効率が悪く、また形成した薄膜全体の均一性に劣るという課題を抱えている。

30

【特許文献1】特開 2003 - 249131号公報

【特許文献2】特開 2003 - 249123号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、高性能で均一な薄膜を、効率的に、かつ常温でも形成可能な薄膜形成方法とそれにより得られる薄膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

40

【0007】

1. ナノ粒子を基材に付与し、基材上に付与された該ナノ粒子を大気圧プラズマ処理することにより、薄膜を形成する薄膜形成方法であって、該大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下で、対向する電極間にガスを供給し、該電極間に高周波電界を発生させることによって該ガスを励起ガスとし、該励起ガスに基材上に付与された該ナノ粒子を晒す処理であることを特徴とする薄膜形成方法。

【0008】

2. 前記ガスが、窒素を含有することを特徴とする前記 1 に記載の薄膜形成方法。

【0009】

50

3. 前記ナノ粒子の平均粒子径が、1 nm以上、20 nm以下であることを特徴とする前記1または2に記載の薄膜形成方法。

【0010】

4. 前記ナノ粒子が、金属原子含有化合物であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

【0011】

5. 前記金属原子含有化合物の金属原子が、In、Ga、Al、Sn、Ge、Sb、Bi及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする前記4に記載の薄膜形成方法。

【0012】

6. 前記基材が、樹脂フィルムであることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

【0013】

7. 前記基材を、電極間に配置することにより大気圧プラズマ処理を施すことを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

【0014】

8. ナノ粒子を大気圧プラズマ処理し、該大気圧プラズマ処理したナノ粒子を基材上に付与することにより薄膜を形成する薄膜形成方法であって、該大気圧プラズマ処理が、大気圧または大気圧近傍の圧力下で、対向する電極間にガスを供給し、該電極間に高周波電界を発生させることによって該ガスを励起ガスとし、該励起ガスに該ナノ粒子を晒す処理であることを特徴とする薄膜形成方法。

【0015】

9. 前記ガスが、窒素を含有することを特徴とする前記8に記載の薄膜形成方法。

【0016】

10. 前記ナノ粒子の平均粒子径が、1 nm以上、20 nm以下であることを特徴とする前記8または9に記載の薄膜形成方法。

【0017】

11. 前記ナノ粒子が、金属原子含有化合物であることを特徴とする前記8～10のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

【0018】

12. 前記金属原子含有化合物の金属原子が、In、Ga、Al、Sn、Ge、Sb、Bi及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする前記11に記載の薄膜形成方法。

【0019】

13. 前記基材が、樹脂フィルムであることを特徴とする前記8～12のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

【0020】

14. 前記基材を、電極間に配置することにより大気圧プラズマ処理を施すことを特徴とする前記8～13のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

【0021】

15. 前記1～14のいずれか1項に記載の薄膜形成方法により形成されたことを特徴とする薄膜。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、高性能で均一な薄膜を、効率的に、かつ常温でも形成可能な薄膜形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明者は鋭意検討の結果、基材上にナノ粒子を付与し、該ナノ粒子を特定の方法で大気圧プラズマ処理する薄膜形成方法により、高性能で均一な薄膜を、効率的に、かつ常温

10

20

30

40

50

近傍でも形成可能な薄膜形成方法が見出された。

【0024】

また、ナノ粒子を特定の方法で大気圧プラズマ処理し、大気圧プラズマ処理したナノ粒子を基材上に付与する薄膜形成方法により、高性能で均一な薄膜を、効率的に、かつ常温近傍でも形成可能な薄膜形成方法が見出された。

【0025】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0026】

〔大気圧プラズマ処理〕

本発明において、大気圧プラズマ処理とは、大気圧または大気圧近傍の圧力下で、対向する電極間にガスを供給し、この電極間に高周波電界を発生させることにより、該ガスを励起ガスとし、該励起ガスに、ナノ粒子を晒す処理のことである。これにより、ナノ粒子が活性化し、基材上で薄膜を形成するものである。

10

【0027】

大気圧プラズマ処理に用いられる電極、電極間に供給されるガス、高周波電界を発生させる方法等については、W002/48428号パンフレットや特開2004-68143号公報に記載の方法を適用することができる。

【0028】

本発明でいう大気圧もしくはその近傍の圧力下の圧力とは、20～110kPa程度であり、93～104kPaが好ましい。

20

【0029】

電極としては、金属母材上に誘電体を被覆したものであることが好ましい。少なくとも対向する印加電極とアース電極の片側に誘電体を被覆すること、さらに好ましくは、対向する印加電極とアース電極の両方に誘電体を被覆することである。誘電体としては、比誘電率が6～45の無機物であることが好ましく、このような誘電体としては、例えば、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材料等が挙げられる。

【0030】

本発明において、電極間に供給するガスでは、少なくとも放電ガスを含有する。放電ガスとは、電圧を印加することにより放電を起こすことのできるガスである。放電ガスとしては、窒素、希ガス、空気、水素ガス、酸素等があり、これらを単独で放電ガスとして用いても、混合して用いてもかまわない。本発明において、放電ガスとして好ましいのは窒素であり、放電ガスの50～100体積%が窒素ガスであることが好ましい。このとき、放電ガスとして窒素以外の放電ガスとしては、希ガスを50体積%未満含有することが好ましい。また、放電ガスの量は、放電空間に供給する全ガス量に対し、90～99.9体積%含有することが好ましい。

30

【0031】

電極間に供給するガスは、上記放電ガス以外に、薄膜形成の反応を促進する添加ガスを含有してもよい。添加ガスとしては、酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、アンモニア等を挙げることができるが、酸素、一酸化炭素及び水素が好ましく、これらから選択される成分を混合させるのが好ましい。その含有量はガス全量に対して0.01～5体積%含有させることが好ましく、それによって反応促進され、かつ、緻密で良質な薄膜を形成することができる。

40

【0032】

電極間に供給するガスは、電圧を印加されることによって、それ自体は活性化して励起ガスとなる。そして、本発明に係る金属原子含有化合物から構成されるナノ粒子が、前記励起ガスに晒されると、前記気体は基材上で薄膜を形成できうる状態に変化すると推定される。

【0033】

電極間に発生させる高周波電界は、断続的なパルス波であっても、連続したサイン波で

50

あっても構わないが、本発明の効果を高く得るためには、連続したサイン波であることが好ましい。

【0034】

高周波電界の周波数は、好ましくは100～150MHzである。また、電極間に供給する電力密度は、好ましくは 1.0 W/cm^2 以上であり、上限値としては、好ましくは 50 W/cm^2 以下、さらに好ましくは 20 W/cm^2 以下である。

【0035】

なお、電極間に供給するガスが放電ガスとして窒素を含有する場合は、大きい放電開始電界強度が必要となるため、2種類の高周波電界を重畳することが好ましい。このようにすることによって、放電ガスが窒素であっても、高密度なプラズマの発生が達成でき、良質な薄膜が高速で製膜でき、さらには、安価、かつ安全に運転でき、環境負荷の低減も達成できる。2種類の高周波電界は、以下の関係を満たすことで、安定な放電状態を維持することができる。

10

【0036】

すなわち、第1の高周波電界の周波数 f_1 より第2の高周波電界の周波数 f_2 が高く、かつ、前記第1の高周波電界の強さ V_1 、前記第2の高周波電界の強さ V_2 及び放電開始電界の強さ $I V$ との関係が、 $V_1 - I V > V_2$ 、または、 $V_1 > I V - V_2$ を満たすことである。ここで、第1の高周波電界の周波数としては、200kHz以下が好ましく用いることができる。下限は1kHz程度が望ましい。一方、第2の高周波電界の周波数としては、800kHz以上が好ましく用いられる。この第2の高周波電界の周波数が高い程、プラズマ密度が高くなり、緻密で良質な薄膜が得られる。上限は200MHz程度が望ましい。

20

【0037】

このように電極間に発生させた電界中に、基材に付与した金属原子含有化合物から構成されるナノ粒子もしくは基材に付与する前の前記ナノ粒子を晒し、活性化して、基材上で薄膜化させる。

【0038】

〔ナノ粒子〕

本発明の薄膜形成方法においては、薄膜の形成材料としてナノ粒子を用いる。ナノ粒子としては、1種類以上の金属元素を含む金属ナノ粒子である。1種類の金属元素を含有する金属ナノ粒子とは、一粒子中に1種類の金属元素を含有する単元素金属、及び1種類の金属元素を含有する金属元素含有化合物を含有する金属ナノ粒子を表し、2種類以上の金属元素を含有するナノ粒子とは、一粒子中に全て含む複合金属ナノ粒子、2種類以上の金属の一部または全部を、それぞれ異なる粒子中に含む金属ナノ粒子の混合物を、または前記複合金属ナノ粒子と前記1種類の金属元素を含有する金属ナノ粒子の混合物を用いることもできる（以下、「ナノ粒子」というときは、上記全ての態様を含む概念で用いる）。中でも、複合金属ナノ粒子を用いるのが好ましい。

30

【0039】

本発明において、複合金属ナノ粒子には、複数の金属種が粒子を構成している形態はいずれも含まれる。複数の金属種は、相互作用を及ぼし合って存在していても、別個独立に存在していてもよく、具体的には、固溶体、共晶、化合物あるいはそれらが共存している状態、コア-シェル構造、単なる不均一混合体の態様が含まれる。また、ナノ粒子は、表面に金属が露出している部分があればよく、例えば、表面の一部が酸化または水酸化していても金属部分が残存していれば効果を得ることが可能である。

40

【0040】

本発明において、ナノ粒子の平均粒子径は、1nm以上、20nmであることが好ましい。ナノ粒子の平均粒子径が20nmを超えると、粒子を結晶化させるのに大きなエネルギーを要することとなり、1nm未満では粒子として不安定である傾向がある。本発明で用いられるナノ粒子の平均粒子径として、より好ましくは1nm以上、10nm以下である。また、様々な粒子サイズ効果の発現を利用するため、いわゆる単分散粒子が好ましい。本発明でいう単分散粒子とは、変動係数が好ましくは30%以下、より好ましくは20

50

%以下、さらに好ましくは10%以下である。

【0041】

(金属原子含有化合物)

本発明に係るナノ粒子の構成としては、金属原子含有化合物が好ましい。本発明に係るナノ粒子を構成する金属原子含有化合物としては、金属塩、金属酸化物、有機金属化合物、ハロゲン金属化合物、金属水素化合物等を挙げることができる。金属塩は硝酸塩が好ましい。また、2種類以上の金属元素含有化合物であっても良い。具体的には、 $InSn$ 、 $InZn$ 、 $ZnSn$ 、 $SbSn$ 、 $ZnInSn$ 等が挙げられる。

【0042】

金属塩、金属酸化物、有機金属化合物、ハロゲン金属化合物、金属水素化合物の金属としては、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Ir、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等を挙げることができる。

10

【0043】

有機金属化合物としては、下記の一般式(I)で示すものが挙げられる。

【0044】

一般式(I)



20

上記一般式(I)において、Mは金属、 R_1 はアルキル基、 R_2 はアルコキシ基、 R_3 は-ジケトン錯体基、-ケトカルボン酸エステル錯体基、-ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基(ケトオキシ錯体基)から選ばれる基であり、金属Mの価数をmとした場合、 $x + y + z = m$ であり、 $x = 0 \sim m$ 、または $x = 0 \sim m - 1$ であり、 $y = 0 \sim m$ 、 $z = 0 \sim m$ で、何れも0または正の整数である。 R_1 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。 R_2 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、3,3,3-トリフルオロプロポキシ基等を挙げることができる。またアルキル基の水素原子をフッ素原子に置換したものでもよい。 R_3 の-ジケトン錯体基、-ケトカルボン酸エステル錯体基、-ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基(ケトオキシ錯体基)から選ばれる基としては、-ジケトン錯体基として、例えば、2,4-ペンタンジオン(アセチルアセトンあるいはアセトアセトンともいう)、1,1,1,5,5,5-ヘキサメチル-2,4-ペンタンジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオン等を挙げることができ、-ケトカルボン酸エステル錯体基として、例えば、アセト酢酸メチルエステル、アセト酢酸エチルエステル、アセト酢酸プロピルエステル、トリメチルアセト酢酸エチル、トリフルオロアセト酢酸メチル等を挙げることができ、-ケトカルボン酸として、例えば、アセト酢酸、トリメチルアセト酢酸等を挙げることができ、またケトオキシとして、例えば、アセトオキシ基(またはアセトキシ基)、プロピオニルオキシ基、ブチリロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等を挙げることができる。これらの基の炭素原子数は18以下が好ましい。また直鎖または分岐のもの、また水素原子をフッ素原子に置換したものでもよい。有機金属化合物の中では、分子内に少なくとも一つ以上の酸素を有するものが好ましい。このようなものとして R_2 のアルコキシ基を少なくとも一つを含有する有機金属化合物、また R_3 の-ジケトン錯体基、-ケトカルボン酸エステル錯体基、-ケトカルボン酸錯体基及びケトオキシ基(ケトオキシ錯体基)から選ばれる基を少なくとも一つ有する金属化合物が好ましい。

30

40

【0045】

(形成される薄膜)

本発明に係るナノ粒子を構成する金属原子含有化合物は、形成する薄膜の種類によって、適宜選択することができる。以下に形成する薄膜の例を示すがこれに限られるものでは

50

ない。

【0046】

- 電極膜：Au、Al、Ag、Ti、Ti、Pt、Mo、Mo-Si
 誘電体保護膜：SiO₂、SiO、Si₃N₄、Al₂O₃、Al₂O₃、Y₂O₃
 透明導電膜：In₂O₃、SnO₂
 エレクトロクロミック膜：WO₃、IrO₂、MoO₃、V₂O₅
 蛍光膜：ZnS、ZnS+ZnSe、ZnS+CdS
 磁気記録膜：Fe-Ni、Fe-Si-Al、-Fe₂O₃、Co、Fe₃O₄、Cr、
 SiO₂、AlO₃
 超導電膜：Nb、Nb-Ge、NbN 10
 太陽電池膜：a-Si、Si
 反射膜：Ag、Al、Au、Cu
 選択性吸収膜：ZrC-Zr
 選択性透過膜：In₂O₃、SnO₂
 反射防止膜：SiO₂、TiO₂、SnO₂
 シャドーマスク：Cr
 耐摩耗性膜：Cr、Ta、Pt、TiC、TiN
 耐食性膜：Al、Zn、Cd、Ta、Ti、Cr
 耐熱膜：W、Ta、Ti
 潤滑膜：MoS₂ 20
 装飾膜：Cr、Al、Ag、Au、TiC、Cu

なお、上記窒化物の窒化度、酸化物の酸化度、硫化物の硫化度、炭化物の炭化度はあくまでも一例であり、金属との組成比は適宜変化してよい。また、薄膜には、上記金属化合物以外に、炭素化合物、窒素化合物、水素化合物等の不純物が含有されてもよい。

【0047】

(ナノ粒子付与方法)

本発明において、ナノ粒子は、基材上に付与され、もしくは直接に電極間の電界中に供給される。

【0048】

基材上にナノ粒子を付与方法は、ナノ粒子を含有した分散液をディッピング、スピンコート、バーコート、ロールコート等の塗布により塗布膜として付与する、もしくは噴霧等により液滴として付与する方法がある。また、ナノ粒子を粉体として基材に付与しても良い。噴霧等により液滴で付与することが好ましい。噴霧装置は液滴が小さい方がより好ましい。また、直接電界中に供給する場合は、液滴として供給する。 30

【0049】

ナノ粒子含有塗布液の調製方法

ナノ粒子調製方法及びナノ粒子を含有した分散液の調製方法を以下に示す。

【0050】

ナノ粒子は、液相法や気相法により合成することができ、以下に液相法の合成例を示す。金属水酸化物ナノ粒子や金属炭酸塩ナノ粒子は、該金属のハロゲン化物や硫酸塩、硝酸塩などの無機塩または酢酸塩、蔞酸塩、酒石酸塩等の有機酸塩などを水やアルコール類などの親水性溶媒に溶解し、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸グアニジン、アンモニア水などのアルカリを作用させることにより得られる。合成条件は化合物種によって異なり広く設定できるが、温度は-20~95、反応時間は10秒~3時間、pHは3~11が望ましい。金属酸化物ナノ粒子は、上記金属水酸化物ナノ粒子や金属炭酸塩ナノ粒子を加熱脱水することにより得ることができる。 40

【0051】

価数0のナノ粒子は、可溶性の該金属塩をテトラヒドロホウ酸塩、ジメチルアミンボラ 50

ン、ヒドラジン、ホスフィン酸塩等の無機還元剤や、アミン系もしくはジオール系化合物等の有機還元剤を用いて還元することにより得ることができる。

【0052】

気相法の例としては、原料固体をルツボに入れ、高周波誘導加熱方式により加熱し金属蒸気を発生させて、He、Arなどのガス分子との衝突により急冷させて微粒子化するガス中蒸発法やマイクロ波プラズマCVD法を用いて金属酸化物ナノ粒子を得ることができる。また、噴霧熱分解法などで合成することもできる。反応の収率はICPなどによる化学分析で、各粒子の組成比はFE-TEMなどの高分解TEMなどにより確認できる。このナノ粒子の結晶はX線回折(XD)や電子線回折(ED)により確認することができる。

10

【0053】

気相法や噴霧熱分解法で合成したナノ粒子は、適当な分散媒に分散させることによりナノ粒子含有分散液を得ることができる。液相法で合成したナノ粒子は既にナノ粒子含有分散液となっているのでそのまま用いてもよいし、未反応物や副生成物を除去したり、濃度を調整するために、濃縮、精製、希釈、脱塩等の種々の処理を施してもよい。前記の分散媒としては水、アルコール類、グリコール類などがあげられる。アルコール類ではエタノール、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、n-ヘキサン、が好ましく、水との混合溶液も用いれる。

【0054】

ナノ粒子含有分散液中には、吸着性化合物(分散剤)または界面活性剤等の有機化合物を含有させるのが好ましい。前記吸着性化合物および界面活性剤は、液中のナノ粒子の表面に吸着等し、ナノ粒子を表面修飾することにより、ナノ粒子含有分散液の安定性向上に寄与する。ナノ粒子は親水性であっても疎水性であってもよい。前記吸着性化合物としては、-SH、-CN、-NH₂、-SO₂OH、-SOOH、-OPO(OH)₂、-COOHを含有する化合物などが有効であり、これらのうち-SHまたは-COOH含有化合物が好ましい。親水性コロイドの場合には、親水性基(例えば、-SO₃Mや-COOM(Mは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム分子等を表す))を有する吸着性化合物を使用するのが好ましい。また、アニオン性界面活性剤(例えば、ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸やドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等)、ノニオン性界面活性剤(例えば、ポリアルキルグリコールのアルキルエステルやアルキルフェニルエーテル等)、フッ素系界面活性剤、親水性高分子(例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ゼラチン等)をナノ粒子含有分散液中に含有させるのも好ましい。

20

30

【0055】

《基材》

本発明の薄膜形成方法に適用しうる基材について説明する。

【0056】

本発明に用いられる基材としては、板状、シート状またはフィルム状の平面形状のもの、あるいはレンズその他成形物等の立体形状のもの等の薄膜をその表面に形成できるものであれば特に限定はない。基材が静置状態でも移送状態でもプラズマ状態の混合ガスに晒され、均一の薄膜が形成されるものであれば基材の形態または材質には制限ない。形態的には平面形状、立体形状でもよく、平面形状のものとしては、ガラス板、樹脂フィルム等を挙げることができる。材質的には、ガラス、樹脂、陶器、金属、非金属等さまざまなものを使用できる。具体的には、ガラスとしては、ガラス板やレンズ等、樹脂としては、樹脂レンズ、樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂板等を挙げることができるが、本発明においては樹脂フィルムを用いることが好ましい。

40

【0057】

樹脂フィルムは、本発明に係る大気圧プラズマ処理装置の電極間または電極の近傍を連続的に移送させて透明導電膜を形成することができるので、スパッタリングのような真空系のようなバッチ式でない、大量生産に向き、連続的な生産性の高い生産方式として好適

50

である。

【0058】

樹脂フィルム、樹脂シート、樹脂レンズ、樹脂成形物等成形物の材質としては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネートまたはセルロースアセテートブチレートのようなセルロースエステル、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートのようなポリエステル、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコールコポリマー、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリメチルアクリレート、アクリレートコポリマー等を挙げることができる。

【0059】

これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することもできる。中でもゼオネックスやゼオノア（日本ゼオン（株）製）、非晶質シクロポリオレフィン樹脂フィルムのARTON（ジェイエスアール（株）製）、ポリカーボネートフィルムのピュアエース（帝人（株）製）、セルローストリアセテートフィルムのコニカタックKC4UX、KC8UX（コニカミノルタオプト（株）製）等の市販品を好ましく使用することができる。さらに、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン及びポリエーテルスルホン等の固有複屈折率の大きい素材であっても、溶液流延製膜、溶融押し出し製膜等の条件、さらには縦、横方向に延伸条件等を適宜設定することにより使用することができるものを得ることができる。

【0060】

これらのうち光学的に等方性に近いセルロースエステルフィルムが、光学素子に好ましく用いられる。セルロースエステルフィルムとしては、上記のようにセルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられるものの一つである。セルローストリアセテートフィルムとしては市販品のコニカタックKC4UX（コニカミノルタオプト社製）等が有用である。

【0061】

これらの樹脂の表面に、ゼラチン、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースエステル樹脂等を塗設したのも使用できる。また、これら樹脂フィルムの薄膜側に防眩層、クリアハードコート層、バリア層、防汚層等を設けてもよい。また、必要に応じて接着層、アルカリバリアコート層、ガスバリア層や耐溶剤性層等を設けてもよい。

【0062】

また、本発明に用いられる基材は、上記の記載に限定されない。フィルム形状のもの膜厚としては10～1000 μm が好ましく、より好ましくは40～200 μm である。

【0063】

《ナノ粒子付与装置及び大気圧プラズマ処理装置》

次に、本発明の薄膜形成方法に用いられるナノ粒子付与装置と大気圧プラズマ処理装置について、図1～図4を用いて説明する。なお、本発明の実施の形態は、これらに限られるものではない。

【0064】

図1は、金属原子含有化合物を含有するナノ粒子を含有した分散体を基材上に付与もしくは電極間に供給する場合に用いられる超音波噴霧器の概略図である。これにより基材上及び電極間に、ナノ粒子を供給することができる。

【0065】

図1において、1は超音波噴霧器、11は窒素ガスを導入する導入管、12は薄膜形成材料を金属原子含有化合物を含有するナノ粒子の分散体Lを貯留する原料貯留部、13は超音波発生部、14は超音波発生部13に接続された電源、15は発生した液滴を放出する放出管である。導入管11から原料貯留部12に窒素ガスを導入し、かつ、電源14を

10

20

30

40

50

ONすることにより超音波発生部13から超音波を発生させると、液滴が発生する。このようにして発生した液滴は、放出管15を通して超音波噴霧器1外へ放出され、図示しない大気圧プラズマ装置の適宜の場所において液滴が噴霧されることになる。また、噴霧器は超音波噴霧器に限られるものではなく、気体を用いて微粒化する噴霧器や噴霧液に圧力を加えて微粒化する噴霧器など、製膜したい膜種や噴霧液の性質により便宜選択される。

【0066】

図2は、超音波噴霧器を備えた枚葉式の大気圧プラズマ処理装置の概略図である。図2中、1は図1と同様の噴霧器である。超音波噴霧器1から下部方向に噴霧された液滴Mは、噴霧空間Aで基材S上に付与されることになる。超音波噴霧器は基材の大きさ、及び1度に製膜したい面積により1つである必要はなく、幅広な基材にはその基材に合わせて、便宜並べて、噴霧することもできる。21は固定された第1電極、22は基材Sを支持し、図中白矢の方向に反復運動することが可能な第2電極である。第1電極21と第2電極22とは所定のギャップを有して対向して設けられ、このギャップが放電空間Dを構成する。第1電極21と第2電極22は、それぞれ負荷であるフィルタ27Aまたは27Bと、さらにマッチングボックス26Aまたは26Bと、さらに高周波電源25Aまたは25Bと接続され、接地されている。フィルタは、異なる2種類の高周波電界を前記放電空間で重畳するため、互いの電源に互いの高周波が影響を与えないために挿入するものである。また、マッチングボックスは、高周波電源のエネルギーを有効に利用するため、負荷の持つリアクタンス成分をキャンセルし、インピーダンスを補正するために挿入している。

【0067】

高周波電源25Aにより発生させる第1の高周波電界及び高周波電源25Bにより発生させる第2の高周波電界は、次の関係を満たす。第1の高周波電界の周波数 f_1 より第2の高周波電界の周波数 f_2 が高く、かつ、前記第1の高周波電界の強さ V_1 、前記第2の高周波電界の強さ V_2 及び放電開始電界の強さ $I V$ との関係が、 $V_1 - I V > V_2$ 、または、 $V_1 > I V - V_2$ を満たす。前述したように、この関係を満たす2種類の高周波電界を重畳することで、放電開始電界強度が大きい窒素等のガスを用いた場合でも、安定して高密度な放電状態を達成することができ、質の高い製膜を行うことができる。

【0068】

例えば、第1の高周波電界としては周波数100kHzの高周波を、それと対向する第2の高周波電界としては周波数13.56MHzの高周波を用いる。そして、電極間には、窒素ガスに対し酸素ガス0.1体積%、水素ガス1体積%の混合ガスを導入し放電空間を形成させる。

【0069】

樹脂フィルム等の基材Sは、第2電極22上に載置され、噴霧空間Aと放電空間Dとの間を反復移動する。噴霧空間Aではナノ粒子を含有した分散体の液滴が基材S上に付与される。放電空間Dでは、窒素等の放電ガスが供給され、2種類の高周波電界が重畳され、高密度なプラズマが発生しており、ここにナノ粒子が付与された基材Sが晒される。これを繰り返すことによって薄膜が形成される。

【0070】

図3は、超音波噴霧器を備えたロール式の大気圧プラズマ処理装置の概略図である。図3中、参照符号で図2と同一であるものは、図2で説明した部材と同じである。図3においてSは樹脂フィルム等の長尺の基材である。基材Sは第2電極であるロール電極22Rの周囲に巻回され図中の矢印の方向に搬送されている。超音波噴霧器1から噴霧されるナノ粒子を含有する分散体の液滴Mは、噴霧空間Aにおいて、基材S上に付与される。その後、第1電極21と第2電極22Rとの間で形成される放電空間Dを、前記液滴Mが付与された基材Sが通過すると、薄膜が形成される。

【0071】

図4は、本発明に用いることのできる別のタイプの大気圧プラズマ処理装置の概略図である。図4において、大気圧プラズマ処理装置30は、二つの電源を有する電界印加手段40、ガス・液滴供給手段50、電極温度調節手段60を有している装置である。

【0072】

ロール電極（第1電極）35と複数の角筒型電極（第2電極）36との対向電極間（放電空間）32に、ガス・液滴供給手段50から供給されたナノ粒子を含有する分散体が微小液滴（液滴）と放電ガスである窒素の混合物MGが供給され、ここで活性化されて、基材F上に堆積して薄膜を形成する。

【0073】

ロール回転電極（第1電極）35と角筒型電極（第2電極）36との間の放電空間（対向電極間）32に、ロール回転電極（第1電極）35には第1電源41から周波数 f_1 、電界強度 V_1 、電流 I_1 の第1の高周波電界を、また角筒型電極（第2電極）36には第2電源42から周波数 f_2 、電界強度 V_2 、電流 I_2 の第2の高周波電界をかけるようになっている。

10

【0074】

ロール回転電極（第1電極）35と第1電源41の間には、第1フィルタ43が設置されており、第1フィルタ43は第1電源41から第1電極への電流を通過しやすくし、第2電源42からの電流をアースして、第2電源42から第1電源への電流を通過しにくくするように設計されている。また、角筒型電極（第2電極）36と第2電源42の間には、第2フィルタ44が設置されており、第2フィルタ44は、第2電源42から第2電極への電流を通過しやすくし、第1電源41からの電流をアースして、第1電源41から第2電源への電流を通過しにくくするように設計されている。

【0075】

なお、本発明においては、ロール回転電極35を第2電極、また角筒型電極36を第1電極としてもよい。何れにしる第1電極には第1電源が、また第2電極には第2電源が接続される。第1電源は第2電源より高い高周波電界強度（ $V_1 > V_2$ ）を印加することが好ましい。また、周波数は $f_1 < f_2$ となる能力を有している。

20

【0076】

また、電流は $I_1 < I_2$ となることが好ましい。第1の高周波電界の電流 I_1 は、好ましくは $0.3 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ である。また、第2の高周波電界の電流 I_2 は、好ましくは $10 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは $20 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ である。

【0077】

ガス・液滴供給手段50において、ガス・液滴発生装置51で発生させたガス・液滴MGは、流量を制御して給気口52より大気圧プラズマ処理容器31内に導入する。

30

【0078】

基材Fを、図示されていない元巻きから巻きほぐして搬送されてくるか、または前工程から搬送されてきて、ガイドロール64を経てニップロール65で基材に同伴されてくる空気等を遮断し、ロール回転電極35に接触したまま巻き回しながら角筒型電極36との間に移送し、ロール回転電極（第1電極）35と角筒型電極（第2電極）36との両方から電界をかけ、対向電極間（放電空間）32で放電プラズマを発生させる。基材Fはロール回転電極35に接触したまま巻き回されながらプラズマ状態のガスにより薄膜を形成する。基材Fは、ニップロール66、ガイドロール67を経て、図示してない巻き取り機で巻き取るか、次工程に移送する。

40

【0079】

放電処理済みの処理排液滴G'は排気口53より排出する。

【0080】

薄膜形成中、ロール回転電極（第1電極）35及び角筒型電極（第2電極）36を加熱または冷却するために、電極温度調節手段60で温度を調節した媒体を、送液ポンプPで配管61を経て両電極に送り、電極内側から温度を調節する。なお、68及び69は大気圧プラズマ処理容器31と外界とを仕切る仕切板である。

【0081】

図4に示した各角筒型電極36は、円筒型電極でもよいが、角筒型電極は円筒型電極に

50

比べて、放電範囲（放電面積）を広げる効果があるので、本発明に好ましく用いられる。

【0082】

対向する第1電極及び第2の電極の電極間距離は、電極の一方に誘電体を設けた場合、該誘電体表面ともう一方の電極の導電性の金属質母材表面との最短距離のことを言う。双方の電極に誘電体を設けた場合、誘電体表面同士の間隔の最短距離のことを言う。電極間距離は、導電性の金属質母材に設けた誘電体の厚さ、印加電界強度の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、いずれの場合も均一な放電を行う観点から0.1~20mmが好ましく、特に好ましくは0.5~2mmである。

【0083】

大気圧プラズマ処理容器31はパイレックス（登録商標）ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウムまたは、ステンレススチールのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けてもよく、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとってよい。

【0084】

大気圧プラズマ処理装置に設置する第1電源（高周波電源）としては、

印加電源記号	メーカー	周波数	製品名
A1	神鋼電機	3kHz	SPG3-4500
A2	神鋼電機	5kHz	SPG5-4500
A3	春日電機	15kHz	AGI-023
A4	神鋼電機	50kHz	SPG50-4500
A5	ハイデン研究所	100kHz*	PHF-6k
A6	パール工業	200kHz	CF-2000-200k
A7	パール工業	400kHz	CF-2000-400k

等の市販のものを挙げることができ、何れも使用することができる。

【0085】

また、第2電源（高周波電源）としては、

印加電源記号	メーカー	周波数	製品名
B1	パール工業	800kHz	CF-2000-800k
B2	パール工業	2MHz	CF-2000-2M
B3	パール工業	13.56MHz	CF-5000-13M
B4	パール工業	27MHz	CF-2000-27M
B5	パール工業	150MHz	CF-2000-150M

等の市販のものを挙げる事ができ、何れも好ましく使用できる。

【0086】

なお、上記電源のうち、*印はハイデン研究所インパルス高周波電源（連続モードで100kHz）である。それ以外は連続サイン波のみ印加可能な高周波電源である。

【0087】

本発明においては、このような電界を印加して、均一で安定な放電状態を保つことができる電極を大気圧プラズマ処理装置に採用することが好ましい。

【0088】

本発明において、対向する電極間に印加する電力は、第2電極（第2の高周波電界）に $1W/cm^2$ 以上の電力（出力密度）を供給し、放電ガスを励起してプラズマを発生させ、エネルギーをナノ粒子に与え、薄膜を形成する。第2電極に供給する電力の上限値としては、好ましくは $50W/cm^2$ 、より好ましくは $20W/cm^2$ である。下限値は、好ましくは $1.2W/cm^2$ である。なお、放電面積（ cm^2 ）は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。

【0089】

また、第1電極（第1の高周波電界）にも、 $1W/cm^2$ 以上の電力（出力密度）を供給することにより、第2の高周波電界の均一性を維持したまま、出力密度を向上させることができる。これにより、さらなる均一高密度プラズマを生成でき、さらなる製膜速度の

10

20

30

40

50

向上と膜質の向上が両立できる。好ましくは $5 \text{ W} / \text{cm}^2$ 以上である。第 1 電極に供給する電力の上限値は、好ましくは $50 \text{ W} / \text{cm}^2$ である。

【0090】

ここで高周波電界の波形としては、特に限定されない。連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードと、パルスモードと呼ばれる ON/OFF を断続的に行う断続発振モード等があり、そのどちらを採用してもよいが、少なくとも第 2 電極側（第 2 の高周波電界）は連続サイン波の方がより緻密で良質な膜が得られるので好ましい。

【実施例】

【0091】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、特に断りない限り、実施例中の「%」は「質量%」を表す。 10

【0092】

《薄膜の作製》

〔薄膜 1 の作製〕

（Sn/In 複合ナノ粒子の合成）

塩化インジウム (III) の 2.00 g と L - 酒石酸の 4.05 g を除酸素水 100 ml に溶解させ、十分に攪拌して A - 1 液を調製した。また、水酸化カリウムの 5.3 g を除酸素水 100 ml に溶解させて B - 1 液を調製した。更に、テトラヒドロホウ酸ナトリウムの 2.88 g を除酸素水 20 ml に溶解して C - 1 液を調製した。 20

【0093】

室温のアルゴンボックス内で、 300 ml の三口フラスコに A - 1 液と B - 1 液を入れて混合した。この時、混合溶液の pH は 8.5 であった。この混合溶液に還元剤である C - 1 液を添加した後、三口フラスコを恒温槽に移して 60°C に昇温させると還元が始まり、溶液は透明から茶褐色へと変化した。反応は 60°C で 60 分間行い、その後自然冷却で室温まで降温させた。次いで、遠心分離と水による洗浄を電気伝導度が $50 \mu\text{S} / \text{cm}$ 以下になるまで繰り返した。沈殿物を 0.5% ヒドロキシエチルセルロース水溶液 20 ml 中に再分散させて、Sn/In 複合ナノ粒子を含有する分散液を調製した。TEM 観察したところ、ナノ粒子の平均粒子径は 4.5 nm であった。 30

【0094】

（金属ナノ粒子の基材への付与、プラズマの形成） 30

図 3 に示す大気圧プラズマ処理装置を用いて、供給口に $+1 \text{ kV}$ の直流電界を印加し、上記 Sn/In 複合ナノ粒子を含有する分散液を基材 7（ポリエーテルスルホンフィルム）に吹き付けた。図 3 の大気圧プラズマ処理装置は、基材 S を保持する電極 22R に周波数 100 kHz の高周波電源を接続し、それと対向する棒状電極 21 に 13.56 MHz の高周波電源を接続するとともに電源本体と電極間には、インピーダンス整合をとるためのマッチングボックスを接続している。またマッチングボックスと電極との間には、ともに互いの電流が流れ込まないようにフィルターを設置している。放電空間 D に窒素ガスに対し酸素ガス 0.1 体積%、水素ガス 1 体積% の混合ガスを導入し放電を形成した。プラズマガスに晒される部分は、噴霧空間 A の下流に位置するため、噴霧直後、Sn/In 複合ナノ粒子はプラズマガスに曝されることになる。 40

【0095】

なお、周波数 100 kHz の高周波電源の出力密度は $3 \text{ W} / \text{cm}^2$ で、 13.56 MHz の高周波電源の出力密度は $5 \text{ W} / \text{cm}^2$ とした。

【0096】

この薄膜形成方法は、前述の基材上にナノ粒子を含有する分散体を付与し、該ナノ粒子を大気圧プラズマ処理する薄膜形成方法である

なお、製膜中の基材 S を保持する電極 22R は、 150°C に維持し保温した。

【0097】

〔薄膜 2 の作製〕

上記薄膜 1 の作製において、液滴の生成を、図 1 に示す超音波噴霧器に代えてプリマッ 50

クス社製のアトマイジング装置（液相式液滴成膜装置、LSMCD）のアトマイジング装置部を用い、その装置の液滴導出口を超音波噴霧器が接続されていた導出口に接続（図示せず）を用いた以外は同様にして、薄膜2を作製した。

【0098】

この薄膜形成方法は、基材上にナノ粒子を含有する分散体を付与し、このナノ粒子を大気圧プラズマ処理する薄膜形成方法である。

【0099】

〔薄膜3の作製〕

上記薄膜1の作製において、図3の大気圧プラズマ処理装置に代えて、図4に示す大気圧プラズマ処理装置30を用いた以外は同様にして、薄膜3を作製した。

10

【0100】

なお、ロール電極35に周波数100kHzの高周波電源を接続し、それと対向する各筒型電極36に13.56MHzの高周波電源を接続するとともに電源本体と電極間には、インピーダンス整合をとるためのマッチングボックスを接続している。またマッチングボックスと電極との間には、ともに互いの電流が流れ込まないようにフィルターを設置している。そして、電極間に窒素ガスに対し酸素ガス0.1体積%、水素ガス1体積%の混合ガスを導入し放電を形成した。この処理装置では、ナノ粒子3が大気圧プラズマ処理されてプラズマガス32となり、これが基材上に付与されて薄膜3を形成する。

【0101】

なお、100kHzの高周波電源の出力密度は 3 W/cm^2 で、13.56MHzの高周波電源の出力密度は 5 W/cm^2 とした。

20

【0102】

この薄膜形成方法は、ナノ粒子を含有する分散体を大気圧プラズマ処理し、大気圧プラズマ処理したナノ粒子を基材上に付与する薄膜形成方法である。

【0103】

ここでも、製膜中の基材Sを保持する電極35は、150℃に維持し保温した。

【0104】

〔薄膜4の作製〕

上記薄膜1の作製において、基材へのナノ粒子の付与方法を噴霧方式に代えて、スピコートで付与した。また、基材はコーニング#7059ガラス基材を用い、前処理として、上記ガラス基材を洗浄液（フルウチ化学（株）セミコクリーン56）中で10分間超音波洗浄し、イオン交換水で数回洗浄し、その後沸騰アセトン中で10分間保持して引き上げ、自然乾燥させる操作を行った。上記基材にスピコートで上記ナノ粒子を塗布後、乾燥する前に、図2に示す枚葉式大気圧プラズマ装置で塗布面を処理した。ここでは、基盤に対する液滴の吹きつけは行わず、電極間に窒素ガスに対し酸素ガス0.1体積%、水素ガス1体積%の混合ガスを導入し、ステージ電極22に周波数100kHzの高周波電源を接続し、それと対向する筒型電極21に13.56MHzを接続すると共に、電源本体と電極間には、インピーダンス整合をとるためのマッチングボックスを接続している。またマッチングボックスと電極との間には、ともに互いの電流が流れ込まないようにフィルターを設置し、電極間に電界をかけて放電を形成した。

30

40

【0105】

なお、100kHzの高周波電源の出力密度は 3 W/cm^2 で、13.56MHzの高周波電源の出力密度は 5 W/cm^2 とした。

【0106】

以上のような内容にて、塗布 乾燥 大気圧プラズマ処理の一連の工程で、薄膜4を作製した。

【0107】

この薄膜形成方法は、基材上にナノ粒子を含有する分散体を付与し、該ナノ粒子を大気圧プラズマ処理する薄膜形成方法である。

【0108】

50

〔薄膜5の作製〕

上記薄膜1の作製において、調製したSn/In複合ナノ粒子を含有する分散液をインクジェットプリンターを用いて基材上に吐出させ、次いで、レーザー照射し、薄膜5を作製した。なお、レーザー照射は、発振波長803nm、出力6mW、スポット径10μmの半導体レーザー装置を用いて、線速5m/sで大気中で行った。

【0109】

〔薄膜6の作製〕

上記薄膜1の作製において、調製したSn/In複合ナノ粒子を含有する分散液を、薄膜4の形成方法と同様にして、前処理を施したガラス基材上に載せ、回転数500~2000rpmで20秒間スピンコートして塗布し、その後、80℃で2時間乾燥させた。乾燥を終了した薄膜は、電気炉を用いて空気雰囲気下で500℃で30分間焼成した後、更にアルゴン雰囲気下で500℃で30分間焼成し、薄膜6を作製した。

【0110】

《薄膜の評価》

上記作製した各薄膜について、以下の評価を行った。

【0111】

(表面比抵抗の測定)

JIS R 1637に従い、四端子法により表面比抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)を求めた。なお測定には三菱化学製口レスタ-GP、MCP-T600を用いた。

【0112】

(透過率の測定)

JIS R 1635に従い、日立製作所製分光光度計1U-4000型を用いて、波長550nmにおける透過率(%)を測定した。

【0113】

(表面粗さの測定)

JIS B 0601で規定される中心線平均表面粗さ(nm)を測定した。

【0114】

(密着性の評価)

JIS K 5400に準拠した碁盤目試験を行った。形成された薄膜の表面に、片刃のカミソリを用いて、面に対して90度で1mm間隔で縦横に11本ずつの切り込みを入れ、1mm角の碁盤目を100個作成した。この上に市販のセロファンテープを貼り付け、その一端を手でもって垂直にはがし、切り込み線からの貼られたテープ面積に対する薄膜の剥がされなかった面積の割合(%)を測定し、これを密着性の尺度とした。

【0115】

以上により得られた各測定及び評価結果を、表1に示す。

【0116】

【表1】

薄膜番号	薄膜形成方法		表面比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	透過率 (%)	表面粗さ (nm)	密着性 (面積%)	備考
	薄膜付与方法	形成方法					
1	スプレー塗布	大気圧プラズマ法	4.0×10^{-4}	89	<3	100	本発明
2	スプレー塗布	大気圧プラズマ法	5.5×10^{-4}	87	<10	100	本発明
3	スプレー塗布	大気圧プラズマ法	4.0×10^{-4}	87	<10	100	本発明
4	スピンコート塗布	大気圧プラズマ法	8.0×10^{-4}	86	<10	100	本発明
5	インクジェット塗布	レーザー照射法	2.4×10^{-2}	75	28	71	比較例
6	スピンコート塗布	焼成法(500℃)	3.7×10^{-3}	85	45	83	比較例

【0117】

10

20

30

40

50

表 1 に記載の結果より明らかなように、本発明の薄膜形成方法で作製した薄膜は、比較例に対し、優れた表面抵抗特性と高い透過率を有し、表面の均一性が高く、かつ基材との密着性に優れていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図 1】超音波噴霧器の一例を示す概略図である。

【図 2】枚葉式の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略図である。

【図 3】ロール式の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す概略図である。

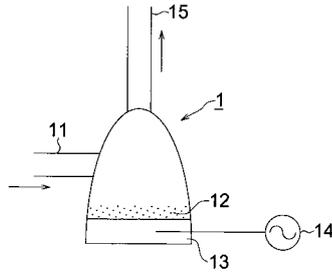
【図 4】ロール式の大気圧プラズマ処理装置の他の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

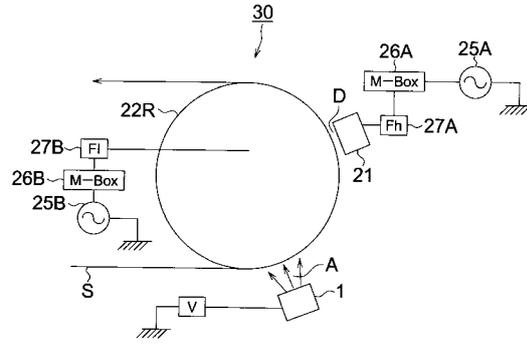
【0119】

- | | | |
|-------------|-------------|----|
| 1 | 超音波噴霧器 | |
| 1 1 | 導入管 | |
| 1 2 | 原料貯留部 | |
| 1 3 | 超音波発生部 | |
| 1 4 | 電源 | |
| 1 5 | 放出管 | |
| 2 1 | 第 1 電極 | |
| 2 2、3 2 | 第 2 電極 | |
| 2 2 R、3 5 | ロール回転電極 | 20 |
| 2 3 A、2 3 B | フィルタ | |
| 2 5 A、2 5 B | 高周波電源 | |
| 2 4 A、2 4 B | マッチングボックス | |
| 3 0 | 大気圧プラズマ処理装置 | |
| 3 1 | 大気圧プラズマ処理容器 | |
| 3 2、D | 放電空間 | |
| 3 6 | 角筒型電極 | |
| 4 0 | 電界印加手段 | |
| 4 1 | 第 1 電源 | |
| 4 2 | 第 2 電源 | 30 |
| 4 3 | 第 1 フィルタ | |
| 4 4 | 第 2 フィルタ | |
| 5 0 | ガス・液滴供給手段 | |
| 5 1 | ガス・液滴発生装置 | |
| 5 2 | 給気口 | |
| 5 3 | 排気口 | |
| 6 0 | 電極温度調節手段 | |
| 6 4、6 7 | ガイドロール | |
| 6 5、6 6 | ニップロール | |
| 6 8、6 9 | 仕切板 | 40 |
| A | 噴霧空間 | |
| M | ガス・液滴 | |
| F、S | 基材 | |
| G | 処理排液滴 | |

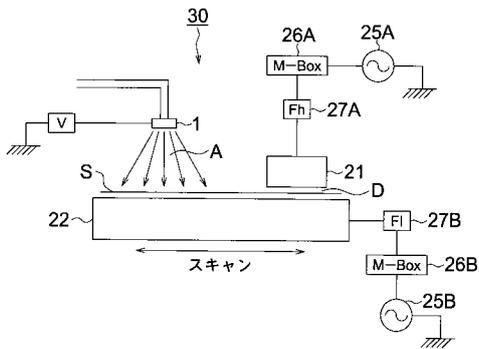
【 図 1 】



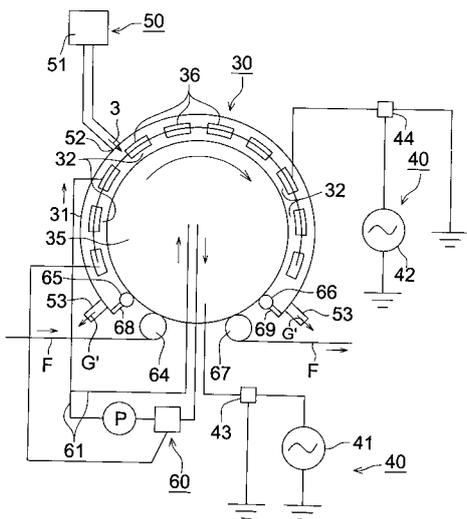
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/208 (2006.01)	H 0 1 L 21/28	B
	H 0 1 L 21/316	Z
	H 0 1 L 21/208	Z

Fターム(参考)	4K030	BA02	BA04	BA08	BA09	BA11	BA15	BA16	BA21	CA06	CA07
		CA12	DA08	FA01	FA03	GA04	HA04	JA09			
	4M104	BB02	BB06	BB08	BB09	BB14	BB16	BB26	BB36	DD51	DD86
	5F053	AA06	DD01	FF01	GG01	GG03	LL05	PP03	RR04		
	5F058	BA10	BC02	BC03	BC08	BF46	BH16				