

ガラス上への有機無機ハイブリッドゾルゲルコーティング

日本板硝子(株) 研究開発部

神谷 和孝

Organic-inorganic hybrid coating on glass by Sol-Gel method

Kazutaka Kamitani

R&D Groupe Functions, Nippon Sheet Glass Co., Ltd

1. はじめに

ゾルゲルコーティングは、ガラスに様々な機能を付与する手段として活用されている。特に大面積コーティングとしては自動車向けの応用事例が多く、近年ではIRカットガラス、スーパーUVカットガラス、また、両者の機能を併せ持つガラス等が開発されている^{1,2)}。これらは、IRカット、UVカットなどの機能を有する微粒子を、シリカと有機ポリマーからなるハイブリッドマトリックスに分散した膜をガラス上に形成したものであるが、従来大面積ゾルゲルコーティング技術で限界といわれていた膜厚、200~300nmを大きく上回るミクロンオーダーの厚膜であることが特徴となっている^{2,3)}。

ゾルゲル法は、低温プロセスであることから、

有機物など高温では分解や変質してしまう物質を、シリカなどの無機成分を主としたマトリックス中に導入できるという他技術にはない利点がある。しかし、それはガラス上へのコーティング膜として考えた場合、化学的にかなり異質なもので無機ガラスの表面を覆うということの意味する。また、ゾルからゲル、すなわち、液体から固体への変化は、加水分解されたシリコンアルコキシドの脱水縮合反応によるものだが、この反応はゾル液を塗布した後の乾燥、加熱過程において、ガラス表面上で急激に進行する。これらに起因した独特の課題が存在するが、本稿では、成膜過程でのクラックの発生を防ぐことと、膜の耐傷付性を確保することの両立の課題について解説したい。

2. 有機無機ハイブリッドコーティング

写真1に熱線カットガラスの断面TEM像を示す。テトラエトキシシラン（以下TEOS）とポリエチレングリコール系のポリマー（以下PEG）からなる有機無機ハイブリッドマトリッ

〒665-8420

兵庫県伊丹市鴻池2丁目13番12号

TEL 072-781-0081

FAX 072-779-6906

E-mail: Kazutaka.Kamitani@nsg.com

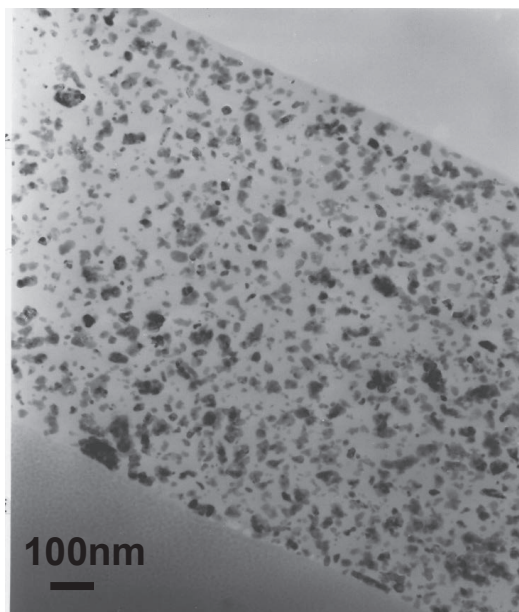


写真1 熱線カットコーティングの断面 TEM 像

クスに、熱線カット材料として ITO 微粒子を分散した膜となっている。1 μm 程度の膜に ITO 微粒子が、特に偏ることなく均一に分散していることがわかる。

ゾルゲルコーティングにおいては、あらかじめ TEOS を溶媒中である程度、加水分解、脱水縮合させた液（ゾル液）をコーティング液として基板に塗布し、基板上で溶媒を揮発させ固形分を基板上に濃縮固化させる。その過程で TEOS の加水分解で形成されたシラノール同士が脱水縮合し、シロキサン骨格が形成される。シロキサン骨格がある程度進展した時点で、液は流動性を失い固体（ゲル体）となる。その後もゲル内部での脱水縮合反応は進展し、さらに加熱によって強固な膜となる。

その様子を FT-IR で調べた結果を図 1 に示す。シリコンウエハを基板とし、(a) は塗布直後の溶媒がまだ揮発していない段階でゾル液が基板表面に濡れ広がった状態、(b) は風乾により溶媒を揮発させたゲル膜の状態、および、(c) は (b) を 200 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分加熱し、ゲル膜の強度を高めた状態について、それぞれスペクトルを測定している。3400 cm^{-1} 、2900 cm^{-1} 、1100 cm^{-1} 、

1, 950 cm^{-1} 辺りのピークは、それぞれ、O-H、C-H、Si-O-Si、Si-OH 結合に帰属される。特に Si-OH のピークが (a) 塗布直後から (c) 加熱後にかけて小さくなっていく様子が明瞭に確認できる。このことは、乾燥、加熱中にガラス上で脱水縮合反応が進み、シラノールがシロキサン結合に転化していることを示している。ただし、加熱後も小さいピークは観測され、シラノールが全てシロキサンに転化するわけではないこともわかる。

このような化学反応を伴う乾燥、硬化過程でゲル膜は収縮していくが、基板との界面は固定されるため、膜には面方向に引っ張り応力が発生することとなり、クラックが発生しやすい状況となる。膜が厚くなると、基板側と膜表面の応力差が大きいため、この傾向はより顕著となる。ゾルゲルコーティングで厚膜化が難しいと言われる所以である。このような応力を緩和する目的で有機ポリマーが添加される。ポリマーの添加によりシロキサン結合が抑制されるため、膜の収縮に伴う変形に対する抵抗が減少、クラックの発生は抑制されるが、一方で、膜の強度あるいは剛性は低下することになる。実用的な耐久性を有する膜を得るためには、このような事情を踏まえた膜設計が必要となる。

ポリマー添加量と膜厚、クラックの発生、耐傷付性の関係を図 2 に示す。ゾル液中の TEOS 濃度 (SiO_2 に換算) が比較的低い場合、(a) SiO_2 : 9wt% と、高い場合、(b) SiO_2 : 13wt%

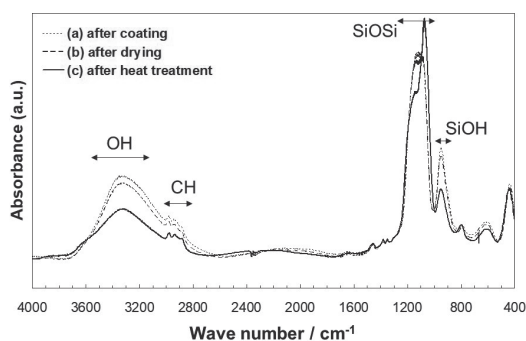


図1 ゼルゲルコーティング液の FT-IR スペクトル (a) コーティング直後、(b) 風乾後、(c) 200 $^{\circ}\text{C}$ 30 分加熱後

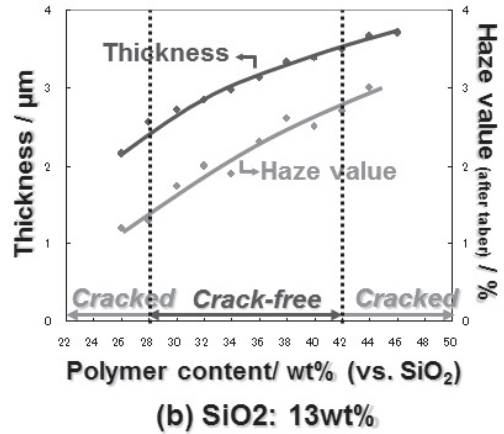
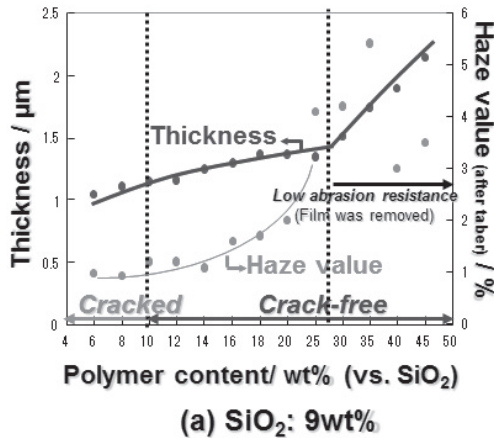


図2 ポリマー添加量と膜厚、クラックの発生、耐傷付性の関係
ゾル液中の TEOS 濃度 (SiO₂ 換算) が、(a) SiO₂: 9wt% の場合、(b) SiO₂: 13wt% の場合

について、ポリマーの添加量を横軸に、膜厚を左縦軸に、クラックの発生有無は図中に矢印で示した。また耐傷付性の指標として、テーバー試験後のものをヘイズ値を右縦軸に示した。ヘイズ値が高いほど膜が傷つきやすいことを示しているが、膜が非常に弱い場合には、膜が削り取られて基板の露出面が増えることにより、ヘイズ値は逆に低い値となってしまう。そのような領域は別途図中に矢印で示した。

クラックに関して、(a) の膜厚の薄い場合には、10wt% 以上の添加でクラックフリーとなっているが、(b) の膜厚が厚い場合には、(a) よりも多く(28wt%) 添加しないとクラックフリーとはならず、また、多く添加し過ぎるても(48wt% 以上) クラックが発生する結果となった。これは、膜厚が厚くなると発生する応力が大きくなり、それを緩和するためにより多くのポリマーが必要となること、また、過度のポリマー添加は、膜がより厚くなることによる応力の増大、あるいは、シロキサン結合部位の減少による膜強度の低下によるクラックの原因となることを示していると考えられる。

耐傷付性に関しては、(b) の膜厚が厚い場合には、検討した全領域で良好な結果となっている一方、(a) の膜厚の薄い場合には、ポリマー添加 27wt% 以上で膜剥がれが発生した。ポリマー

を添加することにより、膜の柔軟性は増す、つまり弾性率は小さくになると考えられるが、その場合同じ荷重に対する変位量は大きくなる。引っ掻き傷が発生するような膜厚方向の負荷がある場合、膜厚が薄く弾性率の小さい膜では膜厚方向の変位量には限界があり、特に押し付け圧が大きい箇所では、応力が集中あるいは膜面方向の応力が増大し、膜が破壊されることが考えられる。

3. まとめ

以上のように、膜厚に応じてポリマーの添加量を適正化することで、クラックの無い耐傷付性に優れた有機無機ハイブリッド厚膜コーティングが実現できるようになった。しかし、化学反応を伴う硬化過程の理解については、まだまだ十分でないと感じており、今後さらに理解が進むことで、新たな材料が創出されることに期待したい。

〈参考文献〉

- 1) T. Muromachi, T. Tsujino, K. Kamitani and K. Maeda, J. Sol-Gel Sci. Tech., 40(2), 267-272 (2006)
- 2) T. Sasaki, and K. Kamitani, J. Sol-Gel Sci. Tech., 46(2), 180-189 (2008)
- 3) 作花 濟夫著: ゼル-ゲル法の応用, アグネ承風社 (1997)