

疎水化ITO ナノ粒子とパーヒドロキシポリシラザンを用いた高強度赤外線遮断コーティング

広島大学大学院工学研究院

片桐 清文

Robust infrared-shielding coating films prepared using perhydropolysilazane and hydrophobized ITO nanoparticles

Kiyofumi Katagiri

Graduate School of Engineering, Hiroshima University

1. はじめに

ガラスは文明の登場とほぼ時を同じくして発明され、それ以来人間の文明的生活には必要不可欠な材料としていまなお使われ続け、発展を遂げている。家屋や自動車等の窓ガラスだけでなく、最近ではスマートフォンやタブレット端末などのディスプレイにもガラスは用いられており、それらの機能が高度化するに伴って、用いられるガラスにも多様な特性が要求されるようになってきている。とりわけ、ガラスの最大の特徴である透明性を活かし、その上で光学的な機能を導入することが求められている。そのような機能化を施す手法として有力なのがコーティングである。コーティングでは機能を発現する部分が薄膜となるため、その使用量はごく少量となり、高価な原料を用いてもコストの上昇を抑えられる利点がある。ガラスへコーティングを施す手法としては、蒸着法やスパッタリング法に代表される気相法とゾル-ゲル法に代表される液相法に大別され、いずれの手法においても、建築用ガラス、自動車用ガラス、各種

ディスプレイ等への大面積コーティングが既に実用化されている。そのなかでも近年注目されはじめているのが、ナノ粒子を用いた機能性コーティングである。ナノ粒子はそのサイズが数~数十ナノメートルであり、可視光の波長より十分に小さいため、コーティング膜に用いても光散乱を生じず、ガラスの特徴である透明性を損なうことがない。それゆえガラスへのコーティングに適している。ナノ粒子の中でも無機材料からなるものは、ナノサイズになることでバルク固体とは異なる磁気的性質や光学的性質を新たに発現するものがあることで知られている。これは電子が微小な領域に閉じ込められることや、それらが体積と比較して広い表面積を持つことなどに由来する。無機ナノ粒子をコーティング膜に用いることで、ナノ粒子特有の光学的機能をガラスに付与することが可能になる。しかし一方で、ナノ粒子は極めて凝集しやすく、コーティングする際に凝集を防ぎ、均一に分散させた状態にするには工夫も必要である。そこで本稿では、これらの背景において筆者らが最近取り組んできた無機ナノ粒子を用いたガラスへの機能性コーティング膜の研究例として、赤外線遮断コーティング膜を紹介する。

2. 自動車用赤外線遮断コーティング膜

赤外線は可視光より長い波長を持つ光であり、物質に吸収されやすく、吸収された光エネルギーは熱へと変わるため日差しによる熱暑感の原因となっている。つまり、赤外線遮断コーティングを自動車用ガラスに施すことで日差しによる熱暑感を和らげることが可能である¹⁾。また、車内の温度上昇が抑制されると車内の冷房効率の改善も期待でき、省エネルギーにもつながると考えられる。既に赤外線カット中間膜を用いた合わせガラスが実用化されているが、一般的に車のドアガラスには単板ガラスが用いられているため、合わせガラスであるフロントガラスにしか中間膜は採用できていない。最近では、全てのドアガラスに採用できる赤外線遮断コーティング膜の開発が目ざされている。赤外線遮断コーティングには、いくつかの技術的要求があるが、特に重要なのは高い可視光透過性の確保、高い膜強度の実現、そしてコーティングにおける熱処理温度の抑制の3点である。自動車のフロントガラスは運転視界を確保するために、道路運送車両法によって可視光透過率の規制が設けられており、運転者が交通状況を確認するために必要な視野の範囲における可視光線の透過率70%以上確保できるものが必要とされている。ゆえに高い可視光透過性を確保しつつ、できるだけ波長の短い近外光から遮断できる材料を用いる必要がある。また、ドアガラスは昇降可動し、その際にドアパネルの泥除けモールで磨耗されるため高い膜強度が要求される。さらに、コーティング膜作製時に高温で処理すると赤外線吸収剤の性能が低下するので、コーティング時の熱処理はできる限り低温で行うことも求められている。

3. 赤外線遮断材料としてのインジウムスズ酸化物

赤外線遮断材料として最も有力なものとして、インジウムスズ酸化物 (ITO) が知られ

ている²⁾。ITOは酸化物でありながら高い導電性を有し、その可視光透過率は約90%となるため、携帯情報端末等の薄型ディスプレイ、タッチパネル、太陽電池等の透明電極原料として幅広く用いられている。それに加え、ITOは近赤外線領域で表面プラズモン共鳴 (SPR) に基づく吸収を有していることでも知られている^{3,4)}。SPRは金属表面に光が照射されたとき、光の外部電場によって金属表面の自由電子が集団で振動する現象であり、SPRが起こっている際に、光エネルギーが表面プラズモンに変換されることにより、特定の波長の光が吸収されるのがSPR吸収である。例えば、金や銀、銅などの貴金属では、可視光領域にSPR吸収が発生するが、ITOではそのキャリア濃度等の関係から、可視光領域にはSPR吸収は存在せず透明となり、近赤外線領域にSPR吸収が現れる。そのためITOは赤外線遮断材料になりうる。しかし、ITOそのものをコーティングした場合、赤外線のみならず電波も同時に遮断してしまい、自動車の車中において各種の携帯端末やラジオなどが使用できなくなるという不都合が生じてしまう。そこでITOをナノ粒子とし、製膜用のマトリックスに孤立分散させることで可視光と電波を透過させ、赤外線を遮断するコーティング膜とする手法が必要である。

4. パーヒドロポリシラザンを用いた高硬度シリカコーティング

これまでに、ゾルーゲル法で有機官能基を導入したシリカ系膜にITOナノ粒子を分散させたコーティング膜として、波長1,600 nm以上の赤外線を遮断し、膜硬度が鉛筆硬度で9Hとなるものが開発され、すでに実用化されている⁵⁾。この手法では9Hの鉛筆硬度を実現するためには160℃での熱処理が必要であり、これを50℃に下げると8Hに下がってしまうことが分かっており、より低温のプロセスで高い膜硬度を実現することが好ましい。さらに、高硬度を実現するには有機修飾していない純粋な

シリカであるほうが望ましいが、アルコキシシランを原料とする通常のゾル-ゲル法では、高い膜硬度を有するシリカ膜を低温で得ることは困難である。そこで我々が注目したのが、パーヒドロポリシラザン (PHPS) である。PHPS は-Si-NH-Si-の骨格からなる無機高分子であり、PHPS コーティング膜は、アンモニア蒸気を用いた低温のプロセスによって完全にシリカに転換できることが報告されている^{6,7)}。このPHPSからの低温での転換反応で得られたシリカコーティング膜は、その密度が石英とほぼ同等で、シラノール基がほとんどない完全なシリカになっていることが明らかにされており、通常のゾル-ゲル法で作製し、高温の熱処理を施したシリカコーティング膜と比較しても同等以上の高い膜硬度と耐久性が得られることも明らかになっている。PHPSはすでにボディコーティングで自動車にも用いられている。「ガラス系コーティング」とされているものはアルコキシシランベースの有機修飾シリカ系のコーティングであることが多いが、「完全ガラスコーティング」と表記されているものにはPHPSを用いたものがある。しかし、PHPSはトルエンやジブチルエーテル等の疎水性溶媒を用いた溶液としてコーティングに用いるため、親水的な表面を有する酸化ナノ粒子を凝集させることなく高濃度で複合化するのは通常難しいという問題点がある。

5. 疎水化ITOナノ粒子とPHPSを用いた赤外線遮断コーティング

自動車内の熱暑感を緩和するためには、現在実用化されている赤外線遮断コーティングよりもさらに短波長から赤外線を効率的に遮断することが求められる。このような背景から、我々はより短波長から赤外線を遮断でき、かつ低温のプロセスで高硬度を実現できるコーティング膜の開発を行った。ITOナノ粒子の赤外線遮断効率を向上するには、まず、そのSPR吸収波長を近赤外領域においてできるだけ短波長に

シフトさせる必要がある。ITOのSPR吸収の波長は、ITO中のSnドープ量を変化させることで制御することが可能である⁸⁾。酸化インジウムに酸化スズがドープされると、 In^{3+} が Sn^{4+} に置き換わることで、 In_2O_3 中のキャリアが増加する。Snドープ量が増加するとキャリア密度の増加に伴い電子が移動しやすくなるため、SPRが起きやすくなり、よりエネルギーの強い光が吸収される。つまり、より低波長の赤外線を吸収するためSPR波長が短波長にシフトする。一方、Snドープ量が多くなりすぎると Sn^{4+} がキャリアトラップサイトとして働き、電子の移動を妨げるためSPRが発生しにくくなり、SPR波長は長波長シフトする(図1)。したがって、ITOのSPR吸収が最も短波長に現れるようにSnドープ量の最適化を行った。インジウム(III)アセテートとオクチル酸スズ(II)を原料にオクタン酸で表面が被覆されたナノ粒子をジオクチルエーテルを溶媒とする液相プロセスで合成した。得られた粒子は有機鎖で被覆されているため、ヘキサン等の非極性溶媒に高濃度でも凝集することなく完全に分散し、可視光に対して透明な分散液となった(図2a)。得られた溶液の可視-近赤外吸収スペクトルを測定したところ、Snドープ量が10mol%で最も短波長側に吸収が現れ、ドープ量がそれより多くなっても少なくなっても吸収が長波

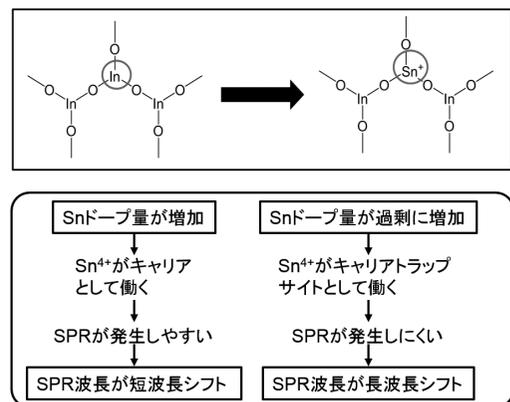


図1 ITO中のSnドープ量の変化によるSPR波長シフト

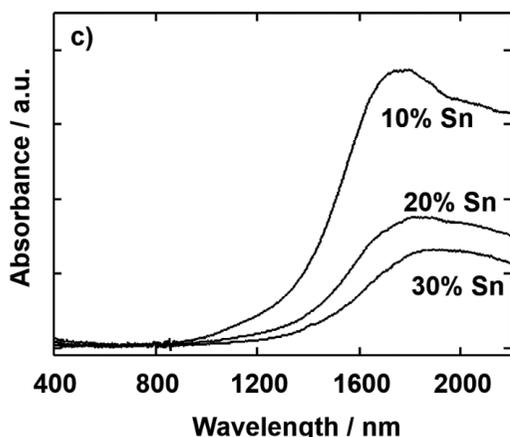
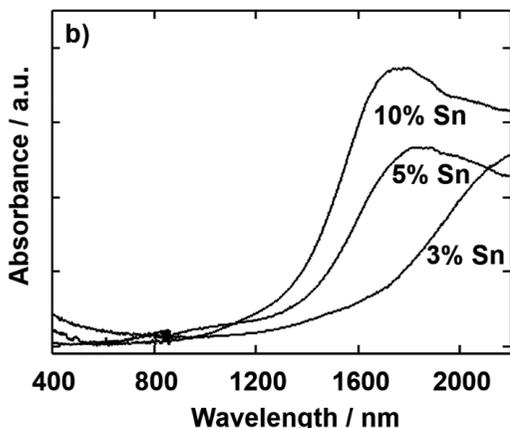
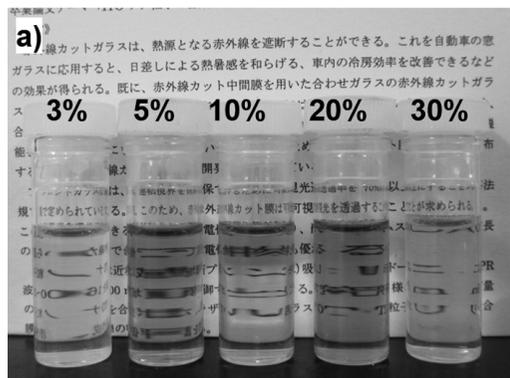


図2 様々な Sn ドープ量の疎水化 ITO ナノ粒子ヘキササン分散溶液の写真 (a) および可視-赤外吸収スペクトル (b, c)

長にシフトすることがわかった (図 2 b, c)。

次に、この Sn ドープ量 10% の ITO ナノ粒子を用いたコーティング膜の作製を検討した。コーティング膜のマトリックス中に取り込ませ

る ITO ナノ粒子の量を増やすことができれば、当然赤外線遮断効率は向上する。通常のナノ粒子では凝集しやすいため高濃度になれば凝集を生じ、可視光が散乱して透明性が低下してしまう。しかし、今回我々が合成した ITO ナノ粒子は有機鎖で被覆されており、先に述べたように非極性有機溶媒中では高濃度になっても凝集せず分散する特性を有している。ここで、今回マトリックスとして採用した PHPS はもともと非極性有機溶媒を用いた溶液として市販されており、疎水化したナノ粒子を溶液中で ITO ナノ粒子を高濃度で複合化するのも好都合である。PHPS-ITO ナノ粒子混合溶液中の PHPS 濃度は 10 wt%，ITO ナノ粒子濃度を 25, 50, 100 mg mL⁻¹とした。スピコーティングを 10 回行うことによってガラス基板上にコーティング膜を作製し、その後、アンモニア水から発生する蒸気で満たされた容器の中で 50 °C で一晩保持して、PHPS をシリカに転換させた。得られたコーティング膜の透過率を測定したところ、ITO ナノ粒子濃度が 50 mg mL⁻¹以上で優れた赤外線遮断効果を示し、可視光を 80% 以上透過させつつ、波長 1,400 nm 以上の赤外線をほぼ完全に遮断できることが分かった。ここで、ITO ナノ粒子濃度を 100 mg mL⁻¹としても赤外線遮断効果に大きな差はなく、50

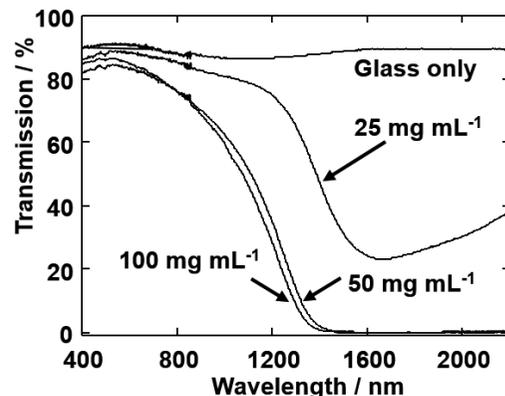


図3 ITO ナノ粒子分散 SiO₂ コーティング膜付ガラス基板の透過スペクトル (コーティング溶液中の ITO ナノ粒子濃度: 25, 50, 100 mg mL⁻¹)

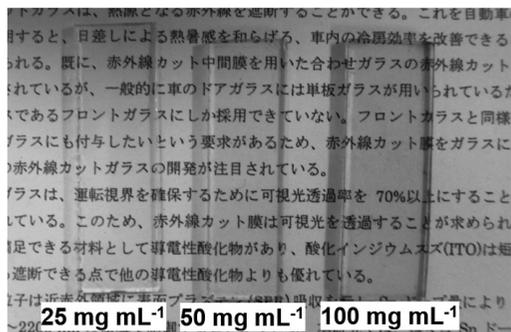


図4 ITO ナノ粒子分散 SiO₂ コーティング膜付ガラス基板の写真
(コーティング溶液中の ITO ナノ粒子濃度：
25, 50, 100 mg mL⁻¹)

mg mL⁻¹ で十分であることも分かった (図3)。また、スピンコーティングを行う回数でも赤外線遮断効率は変化するが、今回作製した溶液においては高い可視光透過性と赤外線遮断効果を両立するには10回のコーティングが必要十分な条件であった。得られたコーティング膜付ガラス基板の写真からも、高い可視光透過性が確認された (図4)。

今回作製したコーティング膜の膜厚は約750 nmであった。この膜の鉛筆硬度はPHPSのままの状態では6Hであったが、シリカへの転換反応後では9Hとなり、自動車用ドアガラスへの応用を考えても、十分な硬度が得られていることが分かった。以前に報告されている有機修飾シリカ系の赤外線遮断コーティングでは、9Hの鉛筆硬度を得るのに1.0 μm以上の膜厚と160 °Cでの熱処理が必要であった。また、そのコーティング膜では波長1,500 nmの赤外線において10%程度の透過性が残っていた⁵⁾。したがって、今回我々が開発した疎水化ITOナノ粒子分散PHPS溶液を用いた赤外線遮断コーティングは従来のものと比較しても優れたパフォーマンスを発揮することが確認された。もちろん、コスト面やプロセスに要する時間等、実用化には改善すべき課題も多く存在するが、疎水化ナノ粒子とPHPSを組み合わせる手法が有効であることを実証できた意義は大きいと考えている。

6. おわりに

今回、無機ナノ粒子を用いた機能性コーティング膜の研究の一例として、疎水化ITOナノ粒子とPHPSを組み合わせた赤外線遮断コーティングを紹介したが、そのほかにもメソポーラスシリカナノ粒子を高分子電解質を介した交互積層法によって製膜することでガラス表面に反射防止膜が極めて簡便に作製できることも実証している。このように、無機ナノ粒子の特性とコーティング膜作製法の組み合わせによって得られる機能性コーティング膜は数多く考えられる。その多くが特殊な装置を必要としない簡便な液相プロセスであるため、コスト面、エネルギー省使用化による環境負荷の低減などのメリットも多く存在する。ここ数年、無機ナノ粒子の機能開拓は極めてはやいスピードで行われているが、コーティング膜の材料としての展開はいまだ手付かずの領域も多い。今後、ナノ粒子の研究者とガラスの研究者が連携し、実用性の高い機能性材料が多く生み出されることが期待される。

謝辞

本稿で紹介した研究は、広島大学大学院工学研究科応用化学専攻無機材料化学研究室の犬丸啓教授と共同で実施したものであり、同研究室の大学院生ならびに学部生の多大なる努力によって得られた成果である。また、この研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「融合マテリアル」の助成をうけて実施された。この場を借りて謝意を表する。

参考文献

- 1) H. Liu, X. Zeng, X. Kong, S. Bian, and J. Chen, *J. Appl. Surf. Sci.*, 258, 8564 (2012).
- 2) H. Usui, T. Sasaki, and N. Koshizaki, *J. Phys. Chem. B*, 110, 12890 (2006).
- 3) S. Franzen, *J. Phys. Chem. C*, 112, 6027 (2008).
- 4) S. Zhao, Y. Guo, S. Song, D. Choi, and J. Hahm, *Appl. Phys. Lett.*, 101, 053117 (2012).

- 5) 公文創一, 「ゾル-ゲル法技術の最新動向」, 作花済夫監修, シーエムシー出版 (2010) pp. 142
- 6) T. Kubo, E. Tadaoka, and H. Kozuka, *J. Mater. Res.*, 19, 635 (2004).
- 7) T. Kubo, E. Tadaoka, and H. Kozuka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 31, 257 (2004).
- 8) M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 17736 (2009).