

ゾル-ゲル法によるガラスの表面処理



セントラル硝子(株)テクニカルセンター 牧田 研介

Surface Treatment of Glass by Sol-Gel Technique

Kensuke MAKITA

Technical Center, Central Glass Co., Ltd.

Abstract

Recently sol-gel thin film coatings are being intensively studied for such various applications as optical coatings, protective coatings, electrical conducting or insulating, dielectric constant films, ferroelectrics and so on. And many results are published as papers or patents every year.

However on commercial market, there are not so many merchandises produced by sol-gel technique. One of the cause is considered that it needs little effort directed toward understanding the fundamentals of sol-gel coating process itself, but it needs so much effort to settle the various, serious problems concerned with productivity, reproducibility, quality control, cost and so on for developing the mass production technology of sol-gel coating.

In this report, I showed two practical examples of sol-gel coatings, one is the special reflective coating of automotive Head Up Display system to give a driver the diverse driving information with nice visibility and another is water-repellent coating on automotive windshield with sufficient mechanical durability as well as high optical transparency.

1. はじめに

条件をよく選べばガラスやセラミックスを通常の方法に較べてはるかに低い温度で合成することができるゾルゲル法は、気相合成法や超急冷法などと並ぶニューガラス、ニューセラミックスなど機能性材料の新しい合成法として近年非常に注目を浴びており、すでにガラスやセラミックスのファイバーあるいは各種機能性コーティング膜の製造に実際に利用され始めている。

本稿ではこれらゾルゲル法の各種応用のうち、特にガラスの表面に様々な機能を付与するための

コーティング膜の作製について、製品を生産するという観点から紹介する。

2. ゾルゲル法の特徴と応用

ゾルゲル法では、ガラスの骨格を作るのに原料溶液の液-液反応を利用しているため、溶融法のように千数百℃の高温の溶融過程を経ずに低温の焼成でガラスを得ることができる。このためゾルゲル法には Table 1 に示すような長所と短所があると一般に考えられている^{1,2)}。しかしながらこれらの長所・短所には、(1)高純度、高均質である一方で細孔、カーボン、OH基などが残りやすい、あるいは(2)生産効率を上げることができる一方でバルクガラスの作製では全プロセス時間が

〒515 松阪市大町 1510
セントラル硝子(株)テクニカルセンター

長くなりやすいなど互いに相反する事柄も掲げられており、ゾルゲル法で製品開発を行っていく際それらが常に長所であり短所であるわけではなく、長所として利用できる可能性があり、場合によっては短所として困難な問題となる場合もあると考えた方がよい。

実際に現在ではこのような長所を生かして短所を克服することによって、Table 2 に掲げるような製品がゾルゲル法で量産され市場に提供されている。ただし Table 2 には筆者が調べ得た範囲の

Table 1 Characteristics of sol-gel technique

一般的なゾルゲル法の長所	
(1)	低温合成が可能
(2)	新組成の材料が合成可能
(3)	高純度・高均質な製品を得ることができる
(4)	コーティング膜の作製などでは生産効率を上げることができる
一般的なゾルゲル法の短所	
(1)	原料が比較的高価
(2)	プロセス中の収縮が大きい
(3)	製品中に細孔、カーボン、OH 基などが残留しやすい
(4)	バルクガラスの作製などでは全プロセス時間が長い
(5)	多量の有機溶媒の使用による健康への影響が懸念される

もののみを掲げているため、実際にはこのほかにいくつかの実用例があると思われるが、いずれにせよ製品の形態はファイバー、コーティング膜、粉末という1, 2次元的な広がりを持つものに限られており、3次元的なバルクでの製品例はまだない。またコーティング膜の分野に製品が多いのも特徴となっている。

3. ゾルゲル法によるコーティング膜の作製

ガラス、セラミックス、金属などの基板に種々の機能を付与することができるコーティングは、溶液を原料とするゾルゲル法で最も実用性の高い応用分野の一つであり、前述の Table 2 で紹介したように商品例も多い。また現在様々な研究機関や企業において実用化のための研究開発が盛んになされており、論文や特許などでの紹介例も非常に多い。しかし本来ガラスなどの基板に薄膜を形成して種々の機能を付与する手段としては、スプレー焼き付けやCVDなどの熱分解法、化学鍍金法、真空蒸着やスパッタリングなどの真空成膜法、あるいは新しい方法としてLPD、プラズマ重合、LB膜など非常に多くの方法があり、コーティング法としてとらえればゾルゲル法もそれらのうちの1つに過ぎない。従ってこのゾルゲルコーティングを利用して新規な製品を創造しようとする場合には、何故ゾルゲル法で行う必要があるのかというコンセプトを常に明確にしておく必要が

Table 2 Commercial application of sol-gel technique

製品形態	製品	組成	企業・商品名
ファイバー	シリカアルミナ繊維	$40\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$	3M(米国) “ネクステル”
	アルミナ繊維	Al_2O_3	住友化学
	シリカガラス繊維	SiO_2	旭硝子
コーティング膜	低反射ガラス	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$	Schott “アミラン”
	熱線反射ガラス	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	” “IROX”
	HUD コンバイナー	$\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	セントラル硝子, 旭硝子
	防眩ミラー	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$	Schott “ブルーミラー”
	干渉フィルター	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	” “ダイクロイックミラー”
	選択透過反射膜	TiO_2	セントラル硝子 “スペースミラー”
	選択吸収フィルター	$(\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2)$ ゲル+有機色素	東芝 “ラベンダーマスク”
	被覆鋼板	SiO_2	日新製鋼
	アルカリ溶出防止膜	SiO_2	(NESA 膜, ITO 膜のプレコート)
粉末	研磨材	Al_2O_3	3M

ある。

一般的にはゾルゲルコーティングには①高強度の酸化物被膜が得られる、②膜厚のコントロールが容易、③任意の屈折率が得られる、④真空系などの大がかりな装置が不要で製造タクトが短い、などのメリットがあると考えられるが、一定規格内の製品を品質を保証しながら連続して大量に生産していく際に、再現性、生産性、作業性、歩留、コストなど種々の点から本当にそのメリットが生かせるのかどうかを常に念頭に置き、またメリットが生かせるような工夫を行っていくことが必要であると思われる。

実際にゾルゲルコーティングで製品の量産化を検討していくと、溶液の経時変化で徐々に膜の均質性や特性が変化してしまったり、アルコキシドや溶媒など溶液組成の選び方によって乾燥が遅く作業性が悪かったり、溶媒の蒸発時に膜厚むらが生じたり、ディッピング成膜では常に基板両面全面にコーティングできてしまうためかえって生産効率が上がらないなど多くの問題に直面することがある。これらの問題のほとんどが薬液組成とコーティング法に起因したものであることが多く、生産技術としてスケールアップする際に様々な点で致命的な問題となり易い。従って特に薬液とコーティング法については、研究開発の初期の段階から量産化の際のアイデアを明確にしておくことが必要であり、ラボで得られた結果をいかに効率よく製品に展開できるか否かは、後述のコーティング法の選択（開発）と選んだ方法に最も適した原料溶液をいかに常に安定した状態で供給す

るかにかかっているとと言っても過言ではない。

3.1 コーティング法

ゾルゲルコーティングの方法としては、原料溶液中に基板を浸漬した後一定速度で引き上げるディッピング法が一般に知られている。この方法では広い基板の両面全面に均一なコーティング膜を効率よく簡単に形成することができるため、最もポピュラーな方法といえる。しかし製品の種類や形態によって、膜を形成すべき面が、コーティングの両面であったり片面のみであったりあるいは片面の限られた極く一部のみであったり非常に種々多彩である。従ってゾルゲルコーティングで製品を生産しようとする場合には、目的とする製品形態にあった生産性の良い方法を選ぶことが非常に重要となる。

Table 3 には代表的なコーティング法と対応する製品の例を示す。Table 3 中の部分成膜法(*)は片面の限られた一部分にのみコーティングを行うため新規に開発した方法で³⁾、後述する車両用ヘッドアップディスプレイ (HUD) のコンバイナーと呼ばれる透過性の良い特殊な反射膜を生産するため現在実際の生産ラインで利用している。コーティングの概要を Fig. 1 に示す。コーティングは、①上方と更に側面の一方が開口したコーティング容器をガラスに密着させ、②このコーティング容器と連通したりリザーブタンクに原料溶液を所定のレベルまで供給し (容器とタンクとは連通管でつながっているため、リザーブタンクを上昇させるとガラスの所定位置の表面が溶液で濡らされる)、③リザーブタンクを一定速度で静かに

Table 3 Various sol-gel coating technique

コーティング面	両面	片面	片面の一部
成膜法	ディッピング	スピコート ロールコート カーテンコート スプレー	*部分成膜法 印刷 アプリケーション法
製品例	低反射ガラス 干渉フィルター 防眩ミラー	紫外線遮蔽ガラス 熱線反射ガラス 選択透過反射膜 選択吸収フィルター アルカリ溶出防止膜	HUD コンバイナー

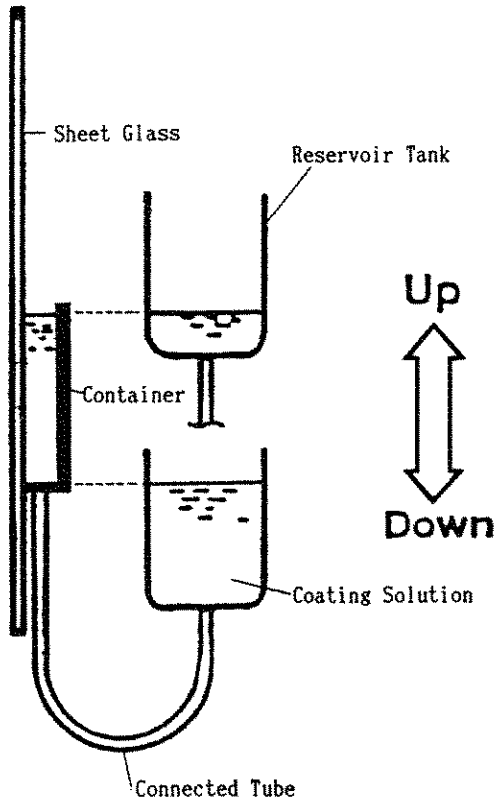


Fig. 1 Schematic illustration of newly developed sol-gel coating process

下げ（容器中の液面を下げる）で行う。被コーティング物を固定した状態で溶液を下げるので、ディッピングとは逆の操作になるが同じ成膜効果が得られる。この際に膜厚 d は、溶質濃度、粘度 η 、成膜速度（液面の下降速度） V の関数であり、経験的に式(1)、(2)、(3)を得ている。

$$d = k \cdot C^{4/5} \cdot (\eta V)^{7/12} \quad (1)$$

$$C = C_0 + AX \quad (2)$$

$$\eta = \eta_0 + BX \quad (3)$$

ここで k は容器の形状や成膜面積などによって決まる定数、 C_0 、 η_0 は溶液の被期濃度、初期粘度、 A 、 B は溶媒の蒸発や水分率の変化による溶液の濃度増加率、粘度増加率、 X は成膜処理回数である。式(1)は、L. D. Landau ら⁹⁾がディッピング成膜結果について報告した式(4)と近似している

$$d = K(\eta V / \rho g)^{1/2} \quad (4)$$

(K はキャピラリー数を含む定数、 ρ は溶液密度、

g は重力加速度)。

この際ポットライフが長く濃度変化、粘度変化、密度変化が極めて緩やかな溶液を供給することができれば、 C 、 η はほぼ一定と考えられるため、得られる膜厚は部分成膜法では溶液の下降速度 V （ディッピングの基板を引き上げる速度に対応）を制御するだけで自由にコントロールできる。従って、低反射ガラスや多重干渉フィルターなど膜厚制御条件の厳しい光学薄膜も作製が可能となる。ただし光学薄膜レベルの均質性を保ったまま一度に得られる膜の厚みはおよそ $0.2 \mu\text{m}$ 程度までで、これ以上厚い膜を1回の成膜で得ようとすると膜が基板から剥離したり、膜面にクラックを生じたりすることが多い。

3.2 厚膜化

しかし現実には $0.2 \mu\text{m}$ 以上の膜厚が必要となることが多く、この様な場合一般的にはコーティングを繰り返す方法が取られるが、膜の均質性が損なわれたり強度が低下したりクラックが発生したりし易く、さらに製品を量産する際にコスト高となる。このため1回のコーティングで所定の厚膜を得るためには、溶液中にヒドロキシプロピルセルロース (HPC) のようなアルコキシドと反応しない増粘剤を少量添加して溶液の粘度を上げて成膜を行う方法が有効である⁵⁾。

ただしこの方法の場合、膜の加熱焼成過程で急激に増粘剤の燃焼が起こるため、膜面に顕微鏡で観察されるような微小なクラックを生じたり、得られた製品の耐摩耗強度が低下したりする場合がある。我々は後述する HUD 用コンバイナーの生産では、ある温度で急激に HPC の燃焼が起こるのを避けるため、分解温度が異なる（分子量が異なる）2種の HPC（例えば分子量の小さい HPC-L とそれより分子量の大きい HPC-M）を混合して用いることによってそれらの問題を解決している。Fig. 2 には、コンバイナーを生産する際溶液中に添加する2種の HPC の混合割合と成膜面積 100 cm^2 当たりの微小クラックの発生数（ $\times 50$ の顕微鏡観察で確認できる数）の関係を示す。クラックの発生数は配合比： $M/(M+L)$ が $0.85 \sim 0.9$ で 0 となった⁶⁾。

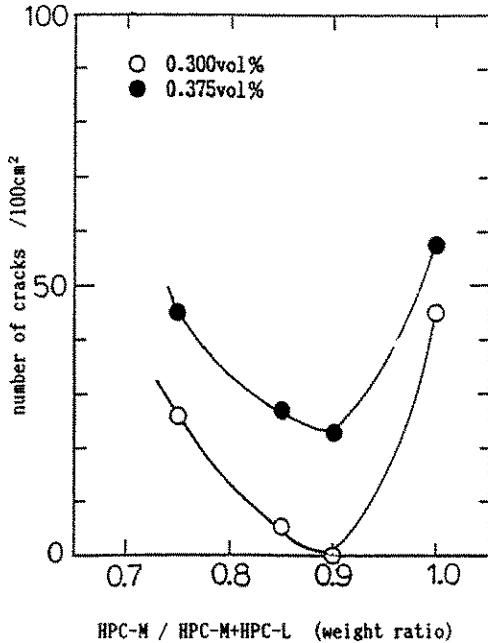


Fig. 2 The number of cracks vs HPC-M/(HPCM + HPC-L) ratio

4. ゾルゲルコーティングの応用例

以上述べたゾルゲルコーティングについて、当社での実際の応用例を2つ紹介する。

4.1 自動車用 HUD(ヘッドアップディスプレイシステム)

HUDは、車速度など運転に必要な情報を運転者の視界前方のフロントウィンドウに投影し、運転者が前方の景色を見たま視線を移動させることなくそれらの情報を視認できるようにしたシステムであり、運転時の安全性向上につながるとしてS63に世界で初めて日産自動車(株)の実量産車に搭載された⁹⁾。HUDの光学系をFig. 3に示す。システムは、情報を表示する緑色の高輝度蛍光表示管(VFT)、反射鏡そしてフロントウィンドウの内側表面の一部にコーティングされたコンバイナーと呼ばれる透過性の良い反射膜からなっており、コンバイナーは前述の部分成膜法を利用して生産している。現在このコンバイナーには、蛍光表示管の緑色を選択的に反射させる波長選択タイプと多色表示のため可視域全体にフラットな反射特性を持つ非波長選択タイプとがあり、例えば波長選択タイプの場合には、

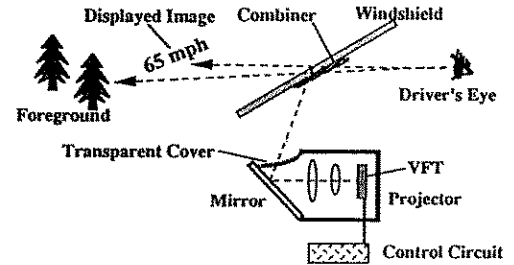


Fig. 3 Optical system of HUD

- ①法規制により可視光透過率が70%以上でなければならない。
 - ②VFTの表示が良く視認できるように、緑色の反射率が25%以上必要。
 - ③ガラスと同等の耐久性能が必要。
 - ④フロントウィンドウの所定位置に規定の形状に成膜されていなければならない。
- という要求性能があり、これらの要求を実現するためにゾルゲル法は非常に適している。

まず①②を実現するためには、光学シミュレーションから屈折率 $n=2.05$ 、膜厚 $d=220\text{ nm}$ の単層膜が必要であることがわかったが、ゾルゲルコーティングでは混合する2種のアルコキシドの混合比と屈折率とはほぼ加成性が成立するので⁹⁾、高屈折率膜が得られるTiのアルコキシドと低屈折率膜が得られるSiのアルコキシドとを約80:20(モル比)に混合したポットライフの長いコーティング溶液を供給できれば、前述したように液面を降下させる速度をコントロールするだけで得ることができる。Fig. 4にはTiとSiのアルコキシドの混合比と屈折率の関係を示す。われわれの実験結果を実線で示したが、H. Schröderが示した結果(破線)⁹⁾とほぼ近似している。③はコーティング膜を、板ガラスをフロントガラス形状に曲げ処理する際650℃の高温で同時に焼きしめることによって実現することができる。④は先述の部分成膜法を用いればガラスの所定位置に成膜することができるが、コンバイナー周辺にはグラデーションと呼ばれるぼかし模様必要であったため、新規にゾルゲル膜のパターニング法を開発した⁹⁾。この方法によって現在では、自由な直線・曲線模様や図柄あるいは50線/インチの網点分解

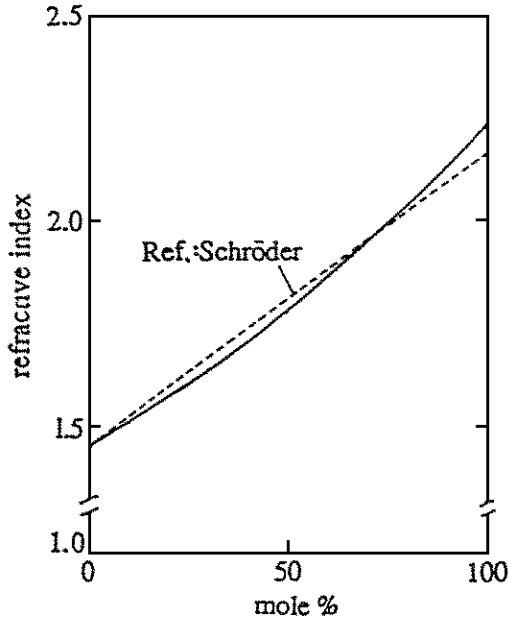


Fig. 4 The refractive index of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ films as a function of the molar proportion of TiO_2 .

模様などをガラス基板上に酸化膜で描くことができ、基板より充分大きな屈折率を持つ膜を選べば、先に Table 2 で紹介した薄膜の干渉によって美しく着色した模様付きガラス（“スペースミラー”）を作製することができる。このスペースミラーの例を Fig. 5 に示す。

4.2 撥水処理ガラス

金属アルコキシドにフッ素を含有するフルオロアルキルシラン（FAS）を添加した溶液をコーティングして基板に撥水性を与えた報告が多くなされており^{10,11}、それらの一部は既に実用化に近い段階に入っている。しかし、例えば自動車のフロントガラスやビルなどの建築用ガラスとして用いようとする場合には、撥水性そのものと同時に耐摩耗性、耐化学性、耐候性など高い耐久性が要求される。一般にゾルゲルのコーティング膜では、最終加熱温度に比例して膜強度や耐久性も向上していくため、基板に悪影響を与えない範囲でできる限り高温焼成を行った方が実用耐久性を上げることができる。しかし上記の撥水膜ではフッ素の蒸発を防ぐために最終加熱温度を 400°C 以上に上げることができず、膜の機械的・化学的

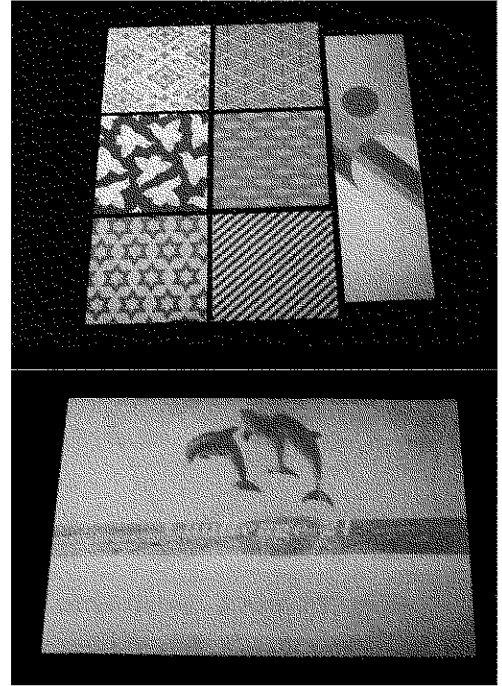


Fig. 5 Transparent ornaments (“Space Mirror”) made by sol-gel method

強度を十分に上げることが困難であった。

この問題に対しては、新規に有機高分子（PEG）を添加したアルコキシド溶液から得られたポーラスなゲル膜に FAS を塗布し、 400°C 以上の高温焼成をして膜を緻密化する際にポア中にフッ素を閉じこめて、焼成後も高い撥水性を発現させる方法を開発した¹²。Fig. 6 にこの作製プロセスの概要を示す。また Fig. 7 にはアルコキシド溶液中に 10 wt % 添加した PEG の平均分子量とポーラスゲルとするための焼成温度とをパラメーターとしたときの最終焼成温度と膜の接触角（ 20°C 、0.015 gr 純水に対する値）の関係を示す。PEG600 を添加した場合には 600°C で焼成した後も 100° 以上の接触角を保ち高い撥水性を示した。これらのサンプルの SIMS 分析の結果を Fig. 8 に示す。分析では膜表面および内部でもフッ素が検出されており、膜中にフッ素が取り込まれて残存していることが確認された。この方法により高い撥水性と耐久性を同時に基板に与えることができ、将来は自動車のフロントガラス、超高層ビ

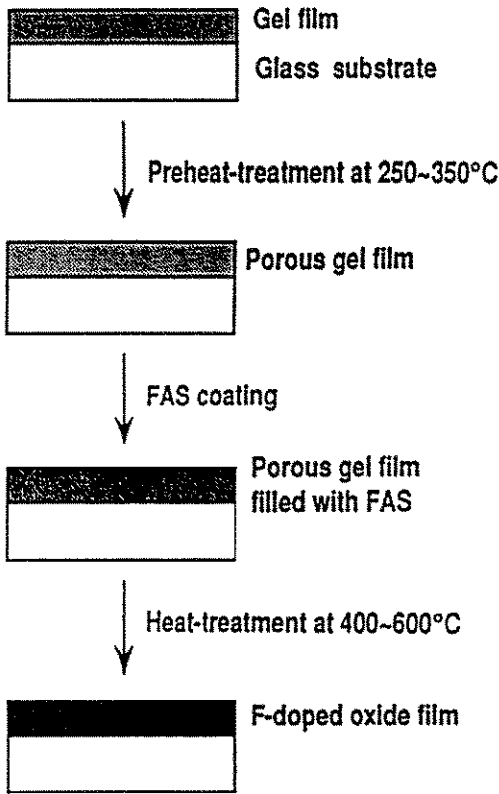


Fig. 6 Preparation procedure of F-doped SiO₂ films on glass substrates by the double coating

ル用窓あるいは鏡など幅広い応用が可能となると考えられる。

5. おわりに

ゾルゲル法の特にコーティングの分野では、毎年非常に多くの優れた研究成果が論文や学会報告あるいは特許として発表されており、この分野への関心の深さを知ることができる。しかし一方で実際に上市された商品としては先に紹介したように現在のところ未だあまり多いとはいえ、実用化の面がやや立ち後れているというのも事実である。この原因の一つとしてゾルゲル法自体は実験工程が簡単で大がかりな装置や特別な知識を必要とせず手軽に取り組みやすい一方で、現実製品を製造しようとすると、ラボでよく検討される例えばアルコキシド + 水 + 塩酸のような薬液組成がポットライフが極端に短く再現性や生産性を考え

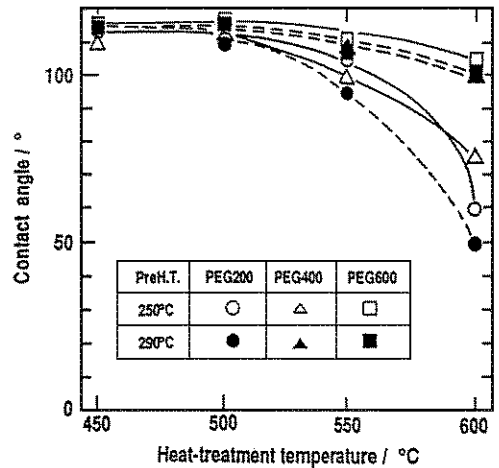


Fig. 7 Relation between the contact angle and heat-treatment temperature.

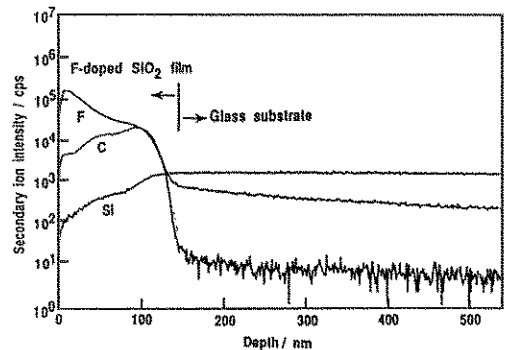


Fig. 8 Elemental SIMS depth profile in the F-doped SiO₂ films heat-treated at 600 °C.

ると現実の製造ラインでは使えなかったり、大きな基板にコーティングする場合には通常の方法ではコストが合わなかったりというように、スケールアップに際してラボで確立した基本技術にまで立ち帰って考え直さねばならないような問題に直面することが挙げられる。これらの問題に対しては前述したように、ゾルゲル法でコーティングを行う必要性や薬液組成と成膜法に対する考え方を明確にして研究開発を行っていくことが必要であると思われる。

いずれにせよゾルゲルコーティングに関する研究開発が今後ますます盛んになり、基板に各種の機能を付与した多くの製品が上市されていき、ゾ

ルゲルコーティングがスパッタリングやCVDなどと並ぶ薄膜コーティングの基盤技術としての地位を確立する日も近いものと思われる。

参考文献

- 1) 作花济夫編著：ゾルゲル法の化学，アグネ承風社（1988），13
- 2) J. D. Mackenzie：Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, ed L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons (1984) 15-26
- 3) A. Hattori, K. Makita and S. Okabayashi：'89 SPIE International Congress and Exposition Proceedings, Vol. 1168, 272-282
- 4) L. D. Landau and V. G. Levich：Acta Physica Chim. JRSS, 17 (1942) 41
- 5) 山本雄二，神谷寛一，作花济夫：窯協誌，90 (1982) 328-333
- 6) 山崎誠司，牧田研介：日本セラミックス協会第31回ガラス討論会要旨集（1990）
- 7) S. Okabayashi, M. Sakata and M. Fukano：'89 SPIE International Congress and Exposition Proceedings, Vol. 1168, 283-295
- 8) H. Schröder：Physics of Thin Films, 5 (1969) 87-141
- 9) 牧田研介：New Glass Vol. 5, No. 2, 1990
- 10) 例え ば K. Izumi et al：J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 344-347
- 11) 例え ば 土屋敏雄，清忠師，井ノ口郷平：日本セラミックス協会 '91 年会講演要旨集 Id19, P 86 など
- 12) S. Yamazaki, H. Inaba, H. Sakai, M. Tatsumisago, N. Tohge and T. Minami：16th I. C. G. Proceedings, Vol. 7, 291-295, 1992

〔筆者紹介〕

牧田 研介（まきた けんすけ）

昭和50年 名古屋工業大学窯業工学科卒業

同 年 セントラル硝子(株)入社

現 在 テクニカルセンター主席研究員