

## ウェットコーティングによるガラスの高機能化 (II)

### 「紫外線を通さないガラス」

旭硝子(株) 中央研究所  
朝長 浩之、森本 剛

#### Novel Functioning of Glass by Wet Coating Process : Part 2. Ultraviolet rays Shielding Glass

Hiroyuki Tomonaga, Takeshi Morimoto  
*Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.*

#### Abstract

An ultraviolet rays(UV) shielding glass for automobile has been developed using wet coating process. Two metal oxides optical thin layers are coated on large flat glass surface by sol-gel method. The coated optical thin layers are composed of ultraviolet ray absorbent outer layer and reflectance reduction inner layer which prevent the glass from coloring. The coated glass shows high UV-shielding properties without visible rays absorption and excellent durability against weathering, chemicals, abrasion and heat. This paper describes the principle, materials, composition and properties of the new type ultraviolet rays shielding glass recently developed and commercially produced.

#### 1. はじめに

近年、オゾン層の破壊などによる、過度の紫外線 (Ultraviolet rays: UV) 照射の人体への被害が問題となってきている。地表に到達する太陽光線のうち約6%を占める紫外線は、光エネルギーが強く、様々な物質に対し化学的な影響を及ぼす。人体に対しては日焼けや皮膚の老化を引き起こすのみならず、長期間の紫外線の被曝は皮膚癌の原因ともなるといわれている。また紙、繊維、樹脂等に対しては黄変、劣化の原因ともなる。このため、様々な分野で紫外線を遮蔽する必要性が高まってきており、建物や自動車の開口部に用いられるガラスを通して入

射する紫外線を遮蔽することが求められるようになってきた。

特に、近年では女性のドライバー数が急激に増加していることや、高級車を中心に内装材に高級素材を使用したりすることが増えてきているために、自動車ガラスに対し、乗員や内装材の劣化を防止する紫外線遮蔽のニーズが非常に高まってきている。

自動車用フロントガラスは中間樹脂膜中に紫外線吸収剤を混入させた合せガラスであり、既に紫外線遮蔽性を具備しているため、単板として使用されるサイド、リヤガラスに対する紫外線吸収性の付与が課題となる。単板ガラスに紫外線吸収性を付与させる方法としては、ガラス素板に紫外線吸収性成分を混入させる方法と、

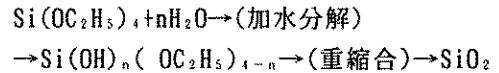
何らかの紫外線吸収性成分を含む被膜をガラス表面に形成させる方法が考えられる。前者は、大量単品種生産には向いているが、商品の多様化が進んで、少量多品種の生産が必要な場合は不利である。また、紫外線吸収成分を含んでいるために、ガラスの色の選択にかなり制限がある。その点後者の方法では、被膜自体が着色していなければガラスの色を活かすことができるし、また各種の色や厚さのガラスへの対応が容易で多品種の生産には非常に適している。これまで紫外線吸収コートガラスとしてはベンゾトリアゾールやベンゾフェノンといった有機物紫外線吸収剤を透明アクリルなどの樹脂に分散させコートしたものが上市されており、好評を博しているが<sup>1)</sup>、これらは紫外線吸収性は非常に優れているものの、耐摩耗性や耐候性に難がある。たとえば昇降のある窓部に施工すると使用中に傷がついてしまったり、あるいは日射によって黄色く変色したりしてしまう。そこで著者らは、無機物からなる高硬度紫外線吸収性被膜をガラス表面に形成させた紫外線吸収ガラスの開発を進め、従来の有機物をコートした紫外線吸収コートガラスと比較して飛躍的に耐久性が向上した紫外線吸収ガラスの商品化に成功し、実際にいくつかの新型乗用車に採用、搭載されるようになった。

本稿では、“紫外線を通さないガラス”すなわちUVカットガラスについて簡単にその原理を述べ、湿式コーティングの基礎技術および実用化技術に触れるとともに、自動車用窓ガラスとして実用化された場合の紫外線を通さないガラスの特性について紹介する。

## 2. ゾルゲル法

ガラスのような基材に対して湿式コーティングによって非晶質あるいは結晶質の金属酸化物の被膜を形成する方法の一つに、ゾルゲル法と呼ばれる方法がある。このゾルゲル法に関しては様々な優れた成書が出版されているので、詳細に関してはそれらを参考にされたい<sup>2)~4)</sup>。

ゾルゲル法による湿式コーティングは、金属アルコキシドのような加水分解性の金属化合物を溶剤に溶解させた溶液の加水分解、重縮合を制御された条件の下で行わせ『ゾル』と呼ばれる状態を経て種々の方法でガラス表面に塗布してゲル膜とした後加熱などによって硬化させる方法である。例として珪酸エチルを原料としたSiO<sub>2</sub>の合成について反応式の概略を示す。



ゾルゲル法による無機質薄膜の湿式コーティングの特徴として、以下が挙げられる。

- ①多成分の均質合成が容易である。
  - ②粉末過程を経ることなく直接被膜として形成できる。
  - ③比較的低温でガラス質、あるいはセラミックスの被膜が形成できる。
  - ④塗布および焼成という非常に簡単な工程だけで表面処理ガラスが製造でき、経済的である。
- 著者らは、このゾルゲル法を応用して大面積ガラスへ均一な光学薄膜を形成する湿式コーティング技術を工業的に確立し、自動車用紫外線吸収ガラスの工業生産を可能とした。

## 3. 紫外線吸収材料

可視光線や紫外線の吸収は、図1に示すようなバンド間の電子遷移によって引き起こされる<sup>5)</sup>。すなわち、価電子帯にある電子が入射光によってより高いエネルギー状態である伝導帯へ遷移する際に吸収が起こる。価電子帯と伝導

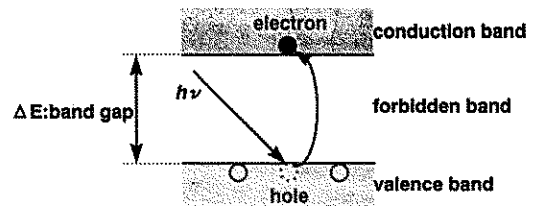


Fig.1 Schematic representation of energy band

帯の間の禁制帯の幅（バンドギャップ）以上のエネルギーを有する光は吸収され、それに満たないエネルギーの光は吸収されずに透過する。表1に代表的半導体のバンドギャップを示す<sup>6)・7)</sup>。たとえば、シリコンのバンドギャップは1.1eVであるが、これを光の波長に換算すると1.1 $\mu\text{m}$ （この波長を吸収端と呼ぶ）となり、これより短い波長の光は吸収されてしまうために可視光線領域では不透明となり、赤外領域でのみ透明となる。可視光線を吸収せず紫外線を選択的に吸収する材料は、バンドギャップが近紫外線のエネルギー領域にある材料であるが、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどが近紫外線領域のバンドギャップを有している。実際、これらの材料は化粧品や繊維などに配合されてUVカット商品として実用化され、好評を得ている<sup>8)</sup>。

しかし、これらの材料をガラスにコーティングして紫外線吸収性と透明性、さらには耐久性を高い次元で満足させようとする単独の材料の被膜では困難である。ガラスを熔融する際に、酸化チタンと酸化セリウムをガラス素地に添加することで黄色いガラス、すなわち紫外線を吸収するガラスが得られることは良く知られているが<sup>9)・10)</sup>、著者らは、このTiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>系の複

合酸化物を前述のゾルゲル法を利用してさらに改良し、可視光線をほとんど吸収せずに高い紫外線吸収性と高い耐久性を有する紫外線吸収材料を開発した<sup>11)</sup>。図2に示す如く、酸化セリウムに酸化チタンを少量添加することによって酸化セリウムの結晶性が抑制され、これにより図3に示すように紫外線の吸収能も高まる。

しかしながら、以上述べてきた紫外線吸収材料は可視光線に近い部分の紫外線については完全に遮蔽できず、光学フィルタのような鋭い選択吸収性を必要とするような特殊な用途向けにはまだ不十分である。湿式コーティングによって鋭い選択吸収性を付与させるためには、微粒子分散系の量子サイズ効果<sup>12)</sup>を利用する方法が考えられ、今後の開発が待たれるところである。

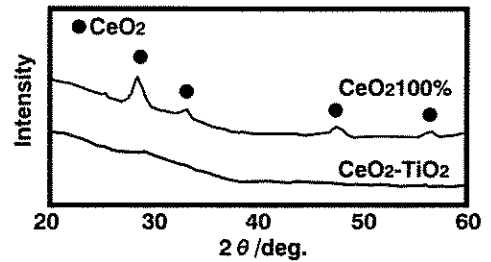


Fig. 2 Thin film XRD profiles of CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films formed on glass

Table1 Band gaps of various semiconductors

material	band gap	absorption edge
Ge	0.66eV	1879nm
Si	1.1eV	1127nm
GaAs	1.4eV	886nm
CdTe	1.5eV	827nm
Se	1.9eV	653nm
ZnSe	2.6eV	477nm
CuO	1.7eV	729nm
Cu <sub>2</sub> O	2.2eV	564nm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2eV	564nm
WO <sub>3</sub>	2.7eV	459nm
TiO <sub>2</sub>	3.0eV	413nm
CeO <sub>2</sub>	3.3eV	376nm
ZnO	3.2eV	388nm
SnO <sub>2</sub>	3.8eV	326nm

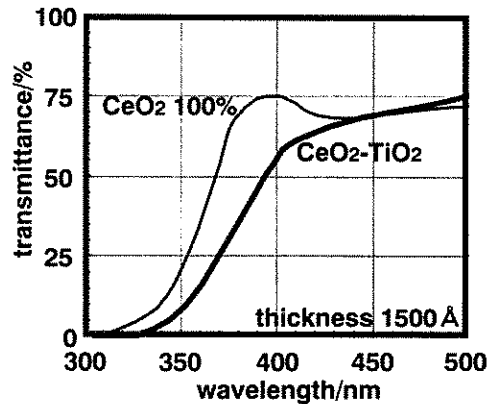


Fig. 3 UV transmittance of CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin film coated glass

#### 4. 膜構成

自動車用窓ガラスはほとんどの場合何らかの着色がされており、ブロンズガラス、グリーンガラスなどが主に用いられている。ブロンズガラスを例にとって見ると、ガラス形成成分であるSiO<sub>2</sub>や各種アルカリ金属、アルカリ土類金属のほかに、着色成分として鉄などの様々な遷移金属カチオンやセレンなどが含まれている<sup>13)</sup>。このため、素板ガラスそのものでも紫外線は多少遮蔽しており、3.5mmの厚さのガラスの紫外線の透過率は約60%である。しかしこの紫外線吸収性能では日焼け防止や内装材劣化を防止するには不十分であり、さらに紫外線吸収性を高める必要がある。また自動車用の窓ガラスには摩耗や薬品、あるいは光といった外的要因に対する優れた耐久性が要求される。

3項で述べた著者らの開発した紫外線吸収材料は、酸化セリウムに少量の酸化チタンを添加した複合酸化物であり、十分な紫外線吸収能を付与させるために必要な膜厚の被膜を形成すると、屈折率が約2.1で基板のガラスの屈折率1.52に比較して非常に高いために、反射率が高くなるとともに光学干渉による著しい反射光の着色（光彩という）が生じる。自動車用のガラスは部位によっては反射率が高くなると映り込みなどの現象が起こり、また紫色や緑色の反射光は通常のガラスとのマッチングを考えた際外

観に違和感が生じ好ましくない。

そこで、この紫外線吸収ガラスではガラスと紫外線吸収膜との間に光学干渉による反射率低減と光彩減少を目的とした中間層を設けている<sup>14)</sup>。図4にその原理を模式的に示す。ガラス上に屈折率の高い被膜が形成されると、入射光は空気/膜および膜/ガラス界面で反射するため、この2つの反射光(R1、R2)の干渉によって反射光彩が起こる(図4A)。適切な光学物性を有する中間層を設けることによって紫外線吸収膜/中間膜および中間膜/ガラス界面での反射光(R4、R5)が逆位相となり干渉しあって減衰すれば(図4B)、反射光は最表面での反射(R3)だけになって見え、光彩は低減する。また、その結果、膜と空気界面以外の反射は見かけ上なくなるために、全体の反射も低減され、高屈折率被膜が最表面にあるのにも関わらず反射率の上昇が抑えられる。このような中間膜には、紫外線吸収膜とガラス基板の屈折率の幾何平均の屈折率 $(n_g \cdot n_{uv})^{1/2}$ にほぼ等しい屈折率を持ち、また視感度の高い450~600nmの光で上記の干渉条件が成立するようにすべく、この領域の光の1/4波長の光学膜厚 $(n \cdot d = 113 \sim 150\text{nm})$ を有していることが要求される。

図5には実際に中間層を形成した際の反射光彩の変化を示す。形成した中間膜はSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系のゾルゲル法による二元系薄膜で、屈折率

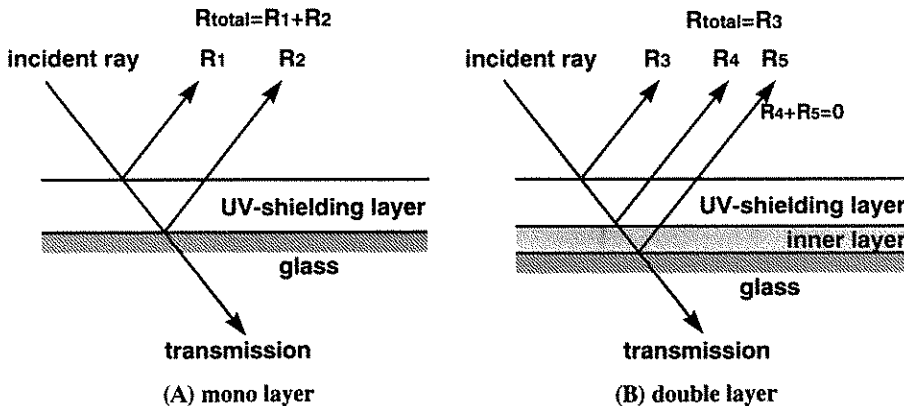


Fig. 4 Principle of diminishing reflection color by interference

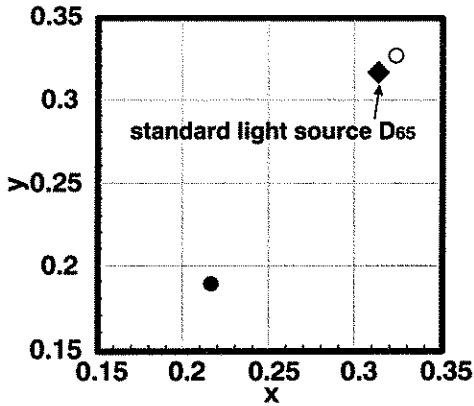


Fig. 5 Chromaticity diagram of reflection interference color  
●:mono layer ○:double layer

1. 76、光学膜厚130nmである。適切な光学特性を有する中間膜の形成によって反射光の光彩は効果的に抑制されていることがわかる。

また、中間膜は基板に対する被膜の密着性を向上させる働きもあわせ持っている。すなわち、ガラス表面には湿式コーティング被膜の結合サイトとしての活性OH基が多数存在しているが、ゾルゲル法によって中間膜を形成すると、活性OH基による結合サイトが増える<sup>13)</sup>。このため、この紫外線吸収ガラスにおいてもゾルゲル中間膜の形成により、被膜の基板に対する密着性が向上する(表2)。

図6にこの紫外線吸収ガラスの破断面の電子顕微鏡写真を示す。設計通りの二層膜となっており、また緻密な被膜が形成されていることがわかる。

## 5. 特性

以上述べてきた紫外線吸収ガラスの分光透過特性を図7に示す。基板ガラスには、現在自動車用窓ガラスとして最も一般的なガラスの一つ

Table2 Comparison of durability against abrasion between mono-layered and double-layered UV-shielding glass

sample	durability against abrasion haze(%)after 1000cycles Taber abrasion test
mono-layered UV shielding glass	5.8%
double-layered UV shielding glass	2.6%

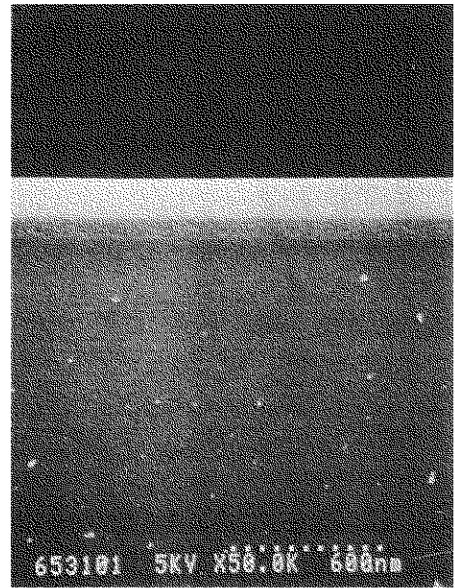
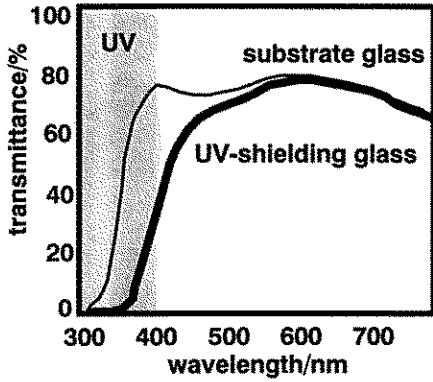


Fig. 6 Cross-sectional SEM image of UV-shielding coating

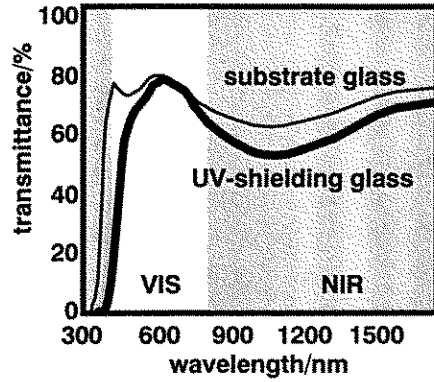
であるブロンズ色3.5mm厚のフロートガラスを用いている。図7(A)からは、効果的に紫外線が遮蔽され、また可視光線がほとんど吸収されていないことがわかる。また図7(B)からはこの紫外線吸収ガラスの近赤外線の透過率が通常ガラスに比較して低くなっていることがわかる。これは光学干渉によるこの波長領域での反射率の増大によるものであり、夏季における車内温度上昇の抑制が期待できる。

図8にこの紫外線吸収ガラスの耐候性試験の結果を示す。被膜は完全な無機物であり、耐環境性という点ではまったく問題がなく、半永久的に性能は維持されると考えられる。

また、図9にこの紫外線吸収ガラスの耐摩耗性の評価結果を示す。市販のガラス用紫外線吸収塗料膜などでは簡単に傷がついて剥離してしまうような厳しいテーパー摩耗試験でも被膜は剥離せず、通常の未処理のガラスと同等レベルの耐摩耗性を有している。実際にこの紫外線吸収ガラスはウェザーストリップと呼ばれるゴムに挟まれて、微少な砂や埃などが付着した状態で頻繁に開閉されるドア用窓ガラスやルーフ用



(A) UV-VIS region



(B) VIS-NIR region

Fig. 7 Transmission spectrum of UV-shielding glass

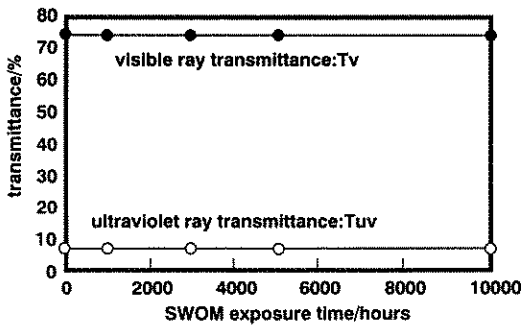


Fig. 8 Weatherability of UV-shielding Glass

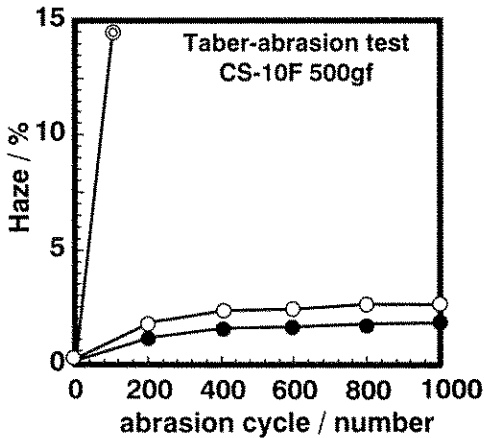


Fig. 9 Abrasion resistance of various glass  
 ○:UV-shielding glass ●:substrate  
 ⊙:commercial UV-shielding paint on glass

窓ガラスに使用されているが、被膜の剝離や傷は認められず、耐久性が実証されている。

図10には実際に本紫外線吸収コートガラスの

紫外線遮蔽効果をカラープリンタからの出力で作成した絵を用いて確認した結果を示す。カラープリンタを用いてコート紙上に作画した絵の上にガラスを置いて高圧水銀灯で100時間曝露した場合、通常のガラスを置いた場合はイエロー、マゼンタは完全に退色し、シアンもかなり変色しているのに対し、本紫外線吸収コートガラスを置いた場合はイエローに若干退色が認められるものの、ほとんど変色は見られず紫外線を効果的に遮蔽していることがわかる。

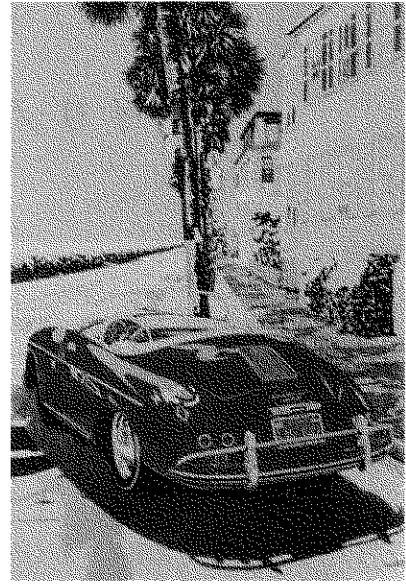
また、化粧品などで最近になって紫外線遮蔽効果を示すSPF (SUN-PROTECT-FACTOR) と呼ばれる指標が用いられてきているが、市販されているUVカット化粧品のSPF値は高くても50程度であるのに対し、この紫外線吸収ガラスのSPF値は約70であり、きわめて高い紫外線遮蔽能を持っている。

## 6. 終わりに

本稿では自動車用窓ガラスとして実用化された湿式コーティングによる紫外線吸収コートガラスについて紹介した。コーティング膜はゾルゲル法を応用した酸化チタン、酸化セリウム、酸化珪素などからなる完全無機物の多層光学干渉膜であり、高い紫外線吸収性能を具備するとともに、これまで見られなかった非常に優れた耐久性を有する。完全無機物であるため耐候性



(A) UV irradiation through substrate glass



(B) UV irradiation through UV-shielding glass

after 100hours UV lamp exposure

Fig. 10 Comparison of UV-shielding effects between substrate and UV-shielding glass

は半永久的であるし、耐摩耗性もガラスと同等レベルであり、頻繁に開閉されるドア用窓ガラスやルーフ用窓ガラスとして使用されている。またこの湿式法による紫外線吸収ガラスは、被膜自身はほとんど無色透明であるため、ガラスの色や透明性を損なうことなく、自動車の意匠性に制限を加えない。

この紫外線吸収ガラスを自動車用の窓ガラスとして使用すると、乗員の日焼けを防止できるだけでなく、近年高級化が進む内装材の保護にも大きな効果が得られる。日焼け防止の観点からは、化粧品などで表示されているSPF指標で評価すると約70となり、市販されているUVカット化粧品よりも日焼け防止の効果が高くなっている。

さらにこの紫外線吸収ガラスは熱線として人間が感じる近赤外線を反射する特性もあわせ持っており、通常の自動車に使用されているガラスに比較して夏季など車内の温度が上がり難くなっているという特徴も具備している。

今後はこれらの機能を生かし自動車用の他にショールーム用、一般家庭用、ビル用などの建築用ガラスへの展開や、ゾルゲル法を応用した他の機能を有するコーティングガラス、たとえば熱線反射ガラス、熱線吸収ガラス、着色ガラス、低反射ガラス、透明導電ガラスなどの機能性薄膜処理ガラスへの応用が期待される。

#### 参考文献

- 1) たとえば、小泉益雄、塗装と塗料 506, 27-34 (1993)
- 2) H. Schroeder, Physics of Thin Film, edited by G. Hass, R. E. Thun, vol. 5, Academic Press, inc., New York (1969) 87-141
- 3) 作花済夫、ゾルゲル法の科学、アグネ承風社、東京 (1988) .
- 4) C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, inc., New York (1990)
- 5) 宮内克巳、戸田亮三、オプトセラミックス、

(P. 71下段へ)

技報堂出版、東京（1984）

6) 田村英雄、電気化学 49, 410-414, No.7  
（1981）

7) 神山雅英、埴輝雄編、薄膜ハンドブック、  
オーム社、東京（1983）

8) たとえば、日経ニューマテリアル 1992  
年4月20日号 40-51

9) C. A. Hampel Glass Ind. 41 [2] 82-113 (1960)

10) M. Tashiro, N. Soga and S. Sakka J. Ceram.  
Assoc. Japan 68 [5] 383-388 (1960)

11) 特開平5-345638号公報

12) Masayuki Nogami, Yi-Qing Zhu, Yoshihide  
Tohyama, Katsumi Nagasaka, Takashi Toshizaki  
and Arao Nakamura, J. Am. Ceram.Soc. 74 [1]  
238-240 (1991)

13) 作花濟夫、境野照雄、高橋克明編、ガラス  
ハンドブック、朝倉書店、東京（1975）

14) 特開平6-191895号公報

15) 郡司文明、米田貴重、森本剛、NEW GLASS  
11, (1996)