

ゾル-ゲル法による有機無機ハイブリッド材料

株式会社関西新技術研究所 ナノ材料研究部

取締役 部長 土岐 元幸

Organic/Inorganic Hybrid Materials by Sol-Gel Method

Motoyuki Toki

Kansai Research Institute Inc. Nano-Materials Research Laboratory

1. はじめに

日本政府は重要研究開発分野として、ナノ、IT、バイオ、環境の4分野を挙げ、経済産業省の国家プロジェクトとしてこれらの研究開発に力を入れている。さらに昨今の産官学の多くの研究所はこれら4テーマを重点的に研究を行っており、取り分けナノテクノロジーはここ1年間で特に注目されるようになったと思われる。ナノテクノロジーにはナノ加工やナノ計測など以外に、ナノサイズ構造制御技術を中心とするナノ材料分野がある。ナノ構造制御材料の合成方法には大きいサイズからナノサイズまで細かくしていくトップダウン合成法と、分子レベルからナノサイズまで大きくしていくボトムアップ合成法がある。本稿で述べる有機無機ハイブリッド材料はナノサイズ構造制御体であることからナノ材料と密接な関係があり、さらにナノ構造制御方法としてゾル-ゲル法や有機無機ハイブリッド技術がボトムアップ合成法として注目されている。従って、有機無機ハイブリッド材料を論じる場合にはナノテクノロジー

との関係を見逃すことができない状況になっている。つまり、ナノテクノロジーという大きな領域の中にナノ材料があり、ナノ材料の一つとして有機無機ハイブリッド材料があると理解することが重要と思われる。

本稿では、当社のナノ材料研究部において研究開発を進めているゾル-ゲル法による有機無機ハイブリッド材料について紹介したい。

2. 水素結合型有機無機ハイブリッド材料

有機無機ハイブリッド材料は分子ハイブリッドやナノコンポジットと呼ばれることがあるが、図1に示すように、コンポジット材料よりはるかに小さな分散サイズになっていることが特徴と考えられる。

コンポジット内での分散サイズがナノサイズや分子サイズになると、異種界面作用の効果で、単に混ぜただけのコンポジット材料より物性が良くなる非線形性が期待できる。

有機無機ハイブリッド材料は図2に示すように、有機材料と無機材料が共有結合で結合する共有結合型ハイブリッド材料^{1)~3)}と、両者が水素結合で結合する水素結合型ハイブリッド材料⁴⁾に分類できる。我々の研究室では主に後者

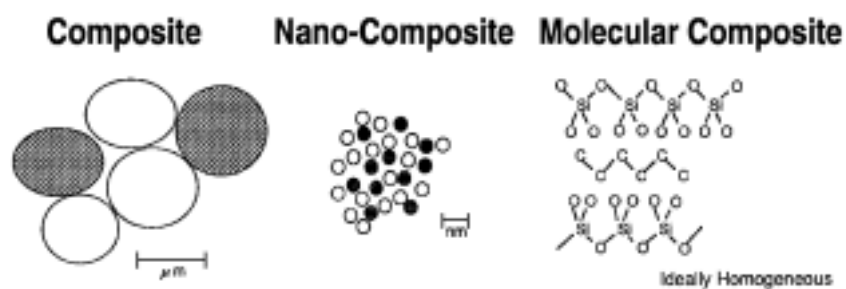


図1 有機無機ハイブリッドとコンポジットの違い

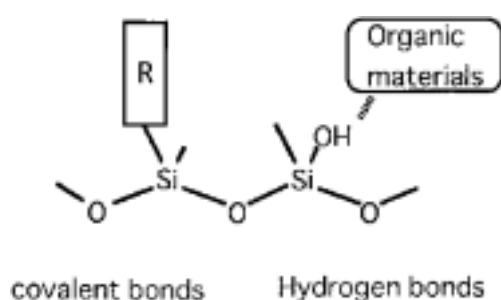


図2 有機無機ハイブリッド材料の種類



図3 シリカ-PVP ハイブリッド体

の水素結合型の有機無機ハイブリッド材料を検討している。もちろん水素結合型と共有結合型の併用タイプや、色素などの機能分子を無機材料中に混ぜた混合タイプも検討しているが、我々は水素結合型をベースに様々なハイブリッド材料を検討している。

図3に我々が合成した、シリカとポリビニルピロリドン（PVP）とのハイブリッド体を示す。写真のように無色透明で、無機成分とポリマー成分が光波長より小さいサイズで分散していることが予想される。

シリカ-PVP ハイブリッド材料の微細構造を調べるために、ハイブリッドの破断面の原子間力顕微鏡（AFM）の測定を行った。図4にAFM写真像を示す。約1nmのナノ粒子を基本骨格とし、緻密な構造をしていることが分かる。

ハイブリッドの緻密性を評価するために、窒素吸着法によりBET表面積の測定と細孔径分

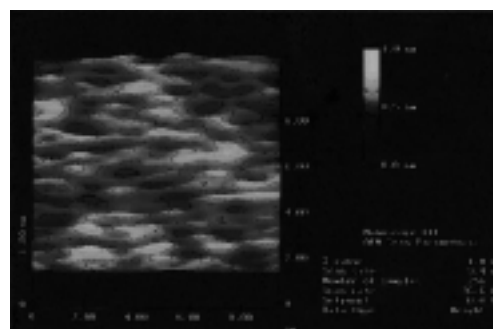


図4 ハイブリッドのAFM写真

布を測定すると、これらの測定方法では測定できない程度に細孔がなく、ナノレベルで緻密構造であることが分かった⁵⁾。

我々の水素結合型のハイブリッド材料はたいへん緻密であるので、色々な応用が考えられる。我々はハードコート、ガスバリア膜への応

用を検討^{6)~9)}した。以下に簡単に紹介する。

3. ハードコートへの応用

ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリカーボネート（PC）などの樹脂基板は透明で割れにくく軽量であることから、車や家電製品や各種電子デバイスの基板として利用が進んでいる。しかし、表面強度が不足している問題がある。つまり表面のひっかき強度が小さいため、傷がつきやすく耐久性が無い問題である。樹脂の表面強度を上げる目的でいわゆるハードコートが以前より施されている。

従来のハードコートは多官能アクリルを主成分とする有機系ハードコートと、シリカをペースとした熱硬化タイプのシリカハードコートがあった。前者は耐久性が高く割れにくい長所があるものの、表面強度が充分高いわけではなくシリカハードコートより弱い問題点があった。一方後者は強度は十分あるもののもろくクラックが入りやすい問題点があった。

そこで、我々はシリカー PVP ハイブリッドによるハードコート液を作成し、PC 板上にハードコート膜を形成した。図 5 に従来のシリカハードコートと我々のハイブリッドハードコート膜の表面を調べた結果の AFM 像を示す。シリカハードコートは数 nm の基本粒子からなり表面状態もラフであることが分かるが、

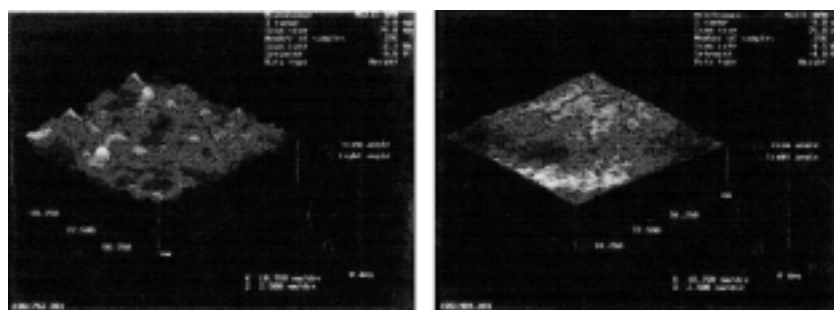
それに対してハイブリッドハードコートは緻密な構造で、表面もスムーズな構造であることが分かる。この緻密性のため、ハイブリッドハードコートの表面強度はシリカハードコートより高く、テーパー磨耗試験（500 g, 1000 サイクル）でのヘーズは 5% 程度であった。さらに柔軟性と表面強度が共存していることも分かり、従来のシリカハードコートの弱点を克服できた。

4. ガスバリア膜

ガスバリア膜は食品包装フィルムや有機 EL デバイスなどの封止材などで重要な材料になっている。従来のガスバリア膜はポリビニルアルコール（PVA）フィルム及び SiO_x の蒸着膜があるが、さらに高いガスバリア性が望まれている。我々は、有機ポリマーにシリカ成分を導入するとポリマー自身よりガスバリア性が向上できることを発見した。

図 6 はポリウレタン（LQ-390）とポリビニルアセテート（PVAc）についてシリカとハイブリッド化を行い酸素透過性を評価したデータである。いずれのポリマーのハイブリッドにおいてもシリカ成分の導入量が増えるほど酸素透過量が減り、ガスバリア性が向上していることが分かる。

有機無機ハイブリッドが将来のガスバリアコーティングに有効な手法であることが明らか



a) シリカハードコート

b) ハイブリッドハードコート

図 5 ハードコート表面の AFM 像

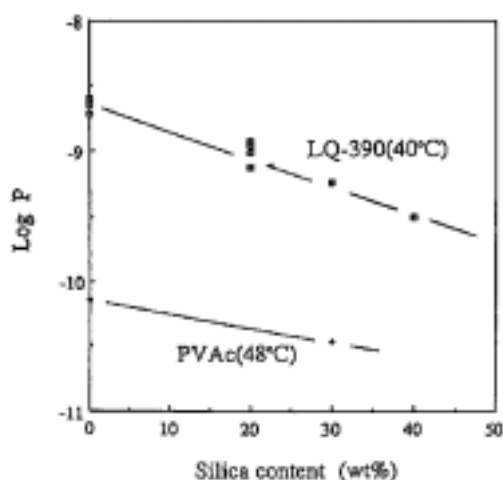


図6 ハイブリッドの酸素透過性

であるので、今後の開発が期待できる。

5. 結晶性有機無機ハイブリッド材料

従来の有機無機ハイブリッド材料は非晶質な有機材料と非晶質な無機材料との組み合わせであったが、我々は新しく結晶性の無機材料と非晶質のポリマーとの組み合わせを検討している。一般に無機酸化物は非晶質よりも結晶質になった方が機能が高くなる。例えば、透明導電体のITOは非晶質では導電性がないが結晶性になってはじめて高い導電性が現出する。また強誘電体のPZTも非晶質では強誘電体でないが、結晶質になってはじめて高い強誘電体を示す。このような酸化物では、有機無機ハイブリッドにしても無機酸化物が結晶性であることが望ましい。しかし、ゾル-ゲル法をベースに有機無機ハイブリッドを作成する場合は合成温度がポリマーの分解温度より低い温度となるため、無機酸化物は結晶化できないケースがほとんどである。上記の例の結晶化温度は、ITOでは350°Cで、PZTでは600°C程度であり、いずれの場合も有機無機ハイブリッドの中で酸化物を結晶化させることは困難である。

今回、我々は通常は300°C以上でないと結

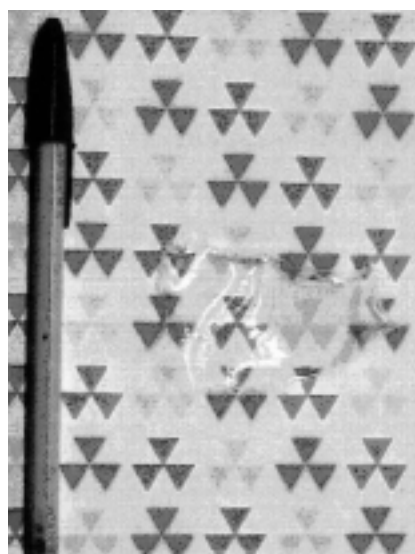


図7 アナターゼ/HPC ハイブリッド体の写真

晶化しない酸化チタンが100°C程度でも結晶化しアナターゼになることを確認しているので、100°Cの熱処理を上限温度とした有機無機ハイブリッド材料の合成を試みた。

チタンアルコキシドをアルコール溶液中で加水分解し、ヒドロキプロピルセルロース(HPC)のアルコール溶液を加え、ビーカー中でゆっくり乾燥させると図7のように透明で無色な有機無機ハイブリッド材料が得られた。90°C中で密閉化乾燥するとチタニアが結晶化しアナターゼになっていることがXRDの測定から確認できている。

図7のように無色透明な状態でアナターゼとHPCがハイブリッド化できた例は過去に無いと考えられ、新しい特性が期待できる。現在は光触媒性能を評価中である。

参考文献

- 1) G. Philipp and H. Schmidt. J. Non-Cryst. Solids. 63 (1984) 283.
- 2) H. H. Huang, B. Crier and G. L. Wilkes, Macromolecules. 20 (1987) 1322.
- 3) A. Morikawa, M. Kakimoto and Y. Imai. Polymer

- Journal 24 (1992) 107.
- 4) T. Saegusa, J. Macromol. Sci. -Chem. A28 (1991) 817.
 - 5) M. Toki, T. Y. Chow, T. Ohnaka, H. Samura and T. Saegusa, Polymer Bulletin 29, 653-660 (1992).
 - 6) 土岐元幸, 触媒, Vol. 37 No. 1 p 48-53 (1995).
 - 7) 土岐元幸, 山口日出樹, 中藺豊, 佐村秀夫, 三枝武夫, プラスチックスエージ 10月号, p 144 (1995).
 - 8) 土岐元幸, 工業材料 8月号, 46, No. 8 p 26-31 (1998).
 - 9) 土岐元幸, 表面技術 Vol. 50, No 2, p 161-166 (1999).