

WET 法による機能性コーティング

旭硝子株式会社中央研究所

真田 恭宏

Wet chemical functional coatings

Yasuhiro Sanada

Asahi Glass Co., Ltd. Research Center

1. はじめに

表面処理技術は従来からガラス，セラミックス，フィルム等基材への高付加価値化に向けて精力的に開発が成されているが，特に近年は技術の差別化或いは新機能の創出によるエンドユーザーへの嬉しさの提供へと比重が移ってきた感がある。WET コーティング技術開発においても有機-無機ハイブリッド，ナノコンポジットの適用といった新しい技術が主流となりつつある。

コーティング手法に付いてはスパッタ，蒸着等の DRY 法と WET 法の 2 種に大別されるが，前者は膜設計にあたって概ね物理的視点より，後者は化学的視点より設計が成される場合が多い。すなわち前者ではシミュレーションを通じた成膜法の開発が主であるのに対し，後者は膜の形成材であるコーティング材料の設計に比重がおかれている。WET 法成膜に付いては通常コーティング液を調製し，それを種々の手法で基板上にコートし，その後熱処理等を施して成膜する場合が多いが，その間コーティング

材料は当初の液中に分散した状態から濃縮，固化の過程を経て膜として形成される。これはいうまでもなくゾルからゲルの移行に他ならない。

ガラスはこれまで最も表面処理技術の検討対象となってきた素材の一つであり，旭硝子においてもこれまで各種ガラス製品に関して WET コートを施し，商品化してきた。これらの内，自動車用撥水ガラス及び CRT 用低反射低抵抗コート液を例として，前述の WET コーティングに関する材料設計の一端を述べる。

2. 自動車用撥水ガラス

撥水ガラスが自動車のサイドガラスに搭載され始めてから，約 8 年が経過した。この 8 年間で，撥水ガラスを搭載した自動車の数量は確実に増加しており，大きな市場に発展している。これらは撥水ガラスの最大のメリットである雨天走行時でも良好な視界を確保できるという予防安全性が市場において高く評価されている結果である¹⁾。

撥水性は通常 Young の式に示される接触角をもって表されることが多い²⁾。ガラスを撥水化するためには通常表面処理剤としてフッ素化合物が用いられるが，これはフッ素化合物の表面エネルギーが低いことに起因する。撥水ガラ

〒221-8755 横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地
旭硝子株式会社中央研究所
TEL 045-374-8748
FAX 045-374-8852
E-mail: sana@agc.co.jp

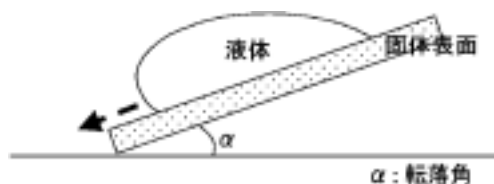


図1 転落角

表1 各種撥水材料と物性の相関

コーティング材	接触角 (°)	転落角 (°)	表面自由エネルギー (mJ/m ²)
C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₅ -	110	24	13.3
C ₈ H ₁₇ -	104	18	25.5
C ₁₈ H ₃₇ -	106	16	25.6

スの特性は接触角及び転落角で規定されることが多い。転落角は図1に示すように一定量の水滴をガラス面上に落とし、基板を傾けた際水滴が転がり始める角度である。

安全性の見地からは接触角が100°以上、転落角は20°以下が要求されることが多い。表1にフルオロアルキルシラン（FAS）及びアルキルシラン（AS）系カップリング剤をガラス上に塗布した際の膜物性を示す³⁾。FASはASに比べて接触角、転落角ともに高い、すなわちFAS系材料はより撥水性が高いが、水は転がりにくいことがわかる。また、これら膜物性は表面自由エネルギーと大きな相関があり、エネルギーが小さくなるにつれ接触角、転落角ともに増加する。これは膜中にフッ素が導入されることにより表面エネルギーが低下することに起因する。

また、水滴の転がり性とフッ素化合物の分子式・構造との相関を把握するために下式を基本構造とする種々のフッ素化合物を用いて評価を

行った⁴⁾。

ガラスに塗布した際の水に対する接触角は分子中のフッ素量或いは式中Zで示される末端反応基であるトリクロロシリルエチル基の数には依存せず、104～106°ではほぼ一定値を示した。一方、転落角はフッ素含量には影響されないものの、末端反応基数に大きく影響を受けることがわかった。式中のZ値が5, 2, 1と減少するにつれ転落角は22, 18, 6°と低下した。

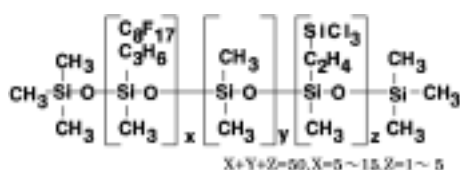
またエーテル鎖のような屈曲性を有する構造を分子中に導入した場合も同様に転落角が低減することも明らかとなっている。これらの結果は水滴の移動に伴い撥水剤分子が屈曲した際、容易に元の状態に復元しうる柔軟性を有していることが転落角低減に重要であることを示唆していると推定される。撥水材の設計にあたっては表面自由エネルギーの見積もりと同時に分子の柔軟性も考慮に入れることが必要であると考えられる。

以上、材料設計の観点からの物性制御技術の一端を述べたが、実用に際しては各種耐久性を高めることも併せて重要である。これに関しては撥水膜とガラス界面の接着性の見地から種々の検討が行われている。例えば耐摩耗性向上に関しては、ガラス表面のシラノール基密度の向上が有効であることが判明している。これは撥水剤分子とガラスとの接着点が増えることに起因し、撥水材の脱離が抑制されるためであると考えられる^{5),6)}。

前述の様に撥水ガラスは既に市場で一定の評価は受けているが、今後さらにフッ素化合物材料設計技術及び界面状態制御技術の深化により、一層の特性向上が可能となるものと思われる。

3. CRT用低反射低抵抗コート

テレビ用カラーブラウン管やコンピュータ端末として多用されているディスプレイ用ブラウン管は、エルゴノミクスの観点から目に優しく



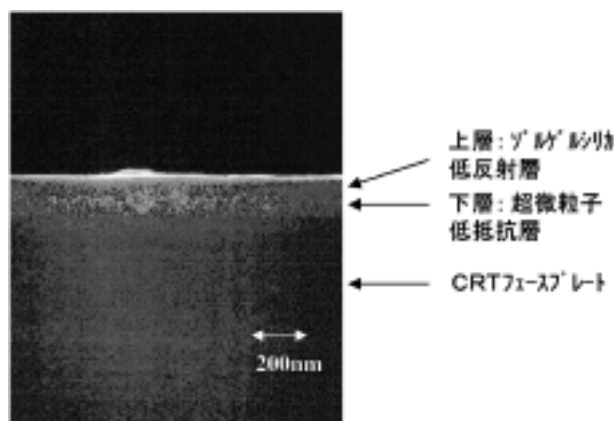


図2 CRT2層低反射低抵抗コート膜

且つ安全であることが強く要求されている。このためブラウン管（CRT）には各種の表面処理が施されるようになった⁷⁾。表面処理は主に蛍光灯、窓からの外来光等の映り込み防止及びコントラスト向上等の視認性向上、さらにブラウン管表面に生起する静電気による埃の付着を防ぐための帯電防止、電磁波輻射の軽減を主な目的としている⁸⁾。

ブラウン管における表面処理技術はカラーディスプレイ管の生産の伸びとゾルゲル法の発展と深く関連している⁹⁾。初期にはブラウン管表面をエッチング或いはシリカのゾルゲル液をスプレーコートすることにより凹凸化し、光を散乱させる手法が取られてきた。最近ではSbドープ SnO_2 （ATO），Snドープ In_2O_3 （ITO）等の導電性金属酸化物或いは貴金属超微粒子を含有するコート液を塗布することにより低抵抗化した2層構成の低反射帯電防止或いは電磁波シールド膜が主流となっている¹⁰⁾。図2に2層構成膜の断面SEM像の一例を示す。

図2の構成では下層が超微粒子層，上層はゾルゲル法によるシリカ液を用いた膜になっている。図3には可視域での2層膜の分光反射特性を示す。未処理ガラスに比べ反射率は約1/4に低減していることがわかる。

CRTの場合，完成球上にスピンコート法を

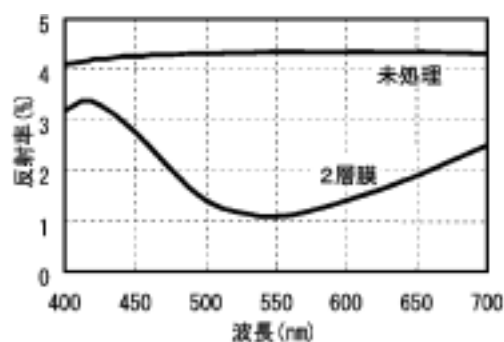


図3 分光反射率曲線

用いて成膜する場合が多いが，真空管の制約上コーティングの膜の焼成温度は概ね 200°C 以下に限定される。この程度の焼成温度では通常の金属アルコキシドを用いた場合，結晶化がほとんど起きず，低抵抗化は困難である。そこで低温焼成下で所定の抵抗値を得るために，導電材であるITO或いは金属超微粒子コロイドを合成し，コート液化することが必要となる。しかし低反射，低ヘーズ等光学性能を満たし，且つコート液中で良好な分散状態を保つため原料微粒子の直径は数nm～数10nmの範囲にあることが必要である。図4に一例として導電成分であるSbドープ酸化スズ（ATO）と着色成分である TiON の混合コロイドのTEM像を示す。

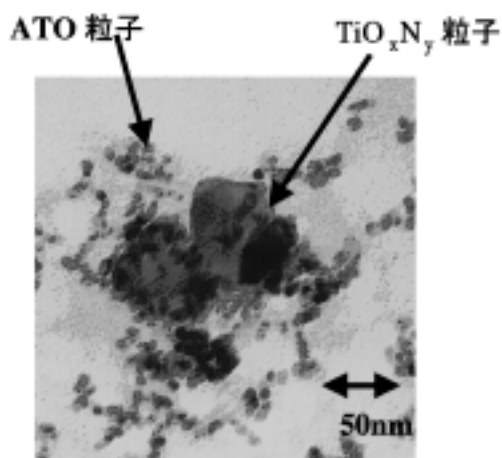


図4 TiO_xN_y-ATO ゼル TEM 像

この場合、比較的粒径の大きい TiO_xN_y 粒子の周辺に小粒径の ATO 粒子が付着してコロイド化している様子がわかる。粒子が安定して液中に分散するためには粒子同士の凝集を防ぐため、粒子間に何らかの反発力をもたせることが必要である。ATO-TiO_xN_y から成る 2 元系コロイドにおいては ATO 粒子が比較的大きな負電荷を有しているために、粒子相互に静電反発力が働き安定なコロイド状態を保っているものと推定される。

実際に CRT ガラス面にコーティングする際には、膜外観がその商品性を大きく左右するため、塗布裕度を高めるために種々の有機溶剤が添加されることが多い。通常、有機溶剤は水に比べて誘電率が低いため、前記の静電反発を用いて安定化したコロイドを用いた場合安定性が損なわれることが多い。実際のコート液設計においては粒子表面の官能基と有機溶媒との相互作用に付いて考察することが必要である。

4. 今後の展開

撥水ガラス及び低反射低抵抗コートを用

いて、WET コーティング技術及び材料設計手法の一端を紹介した。従来から続いているガラスの表面処理としてもさらに高機能性を求める動きが強まっており、アクティブな調光素子或いは防汚性付与等での開発が加速されている。最近ではナノテクノロジーの研究開発も非常に活発化している。本稿で述べた技術はナノサイズの粒子の構造制御に関わる内容を含んでおり、今後さらに本技術を深化させることによって 3 次元構造の精密制御が可能となり、新たな光学、電子用途での活用も可能になるものと考えている。逆にナノテクノロジー技術の深化により WET コーティング技術もより優れた技術になることを期待する。

参考文献

- 1) 森本, 米田 無機有機ハイブリッド材料の開発と応用 第 10 章, シーエムシー出版 (2000).
- 2) Young T.: Trans. Faraday Soc., (London) 96 A, 65 (1805).
- 3) T. Morimoto, Y. Sanada, H. Tomonaga, Thin Solid Films, 392, 214 (2001).
- 4) Y. Furukawa, T. Yoneda, Y. Sanada, abstract of the 13th European Symposium on Fluorine Chemistry, C33 (2001).
- 5) T. Yoneda, T. Morimoto, Thin Solid Films 351, 279 (1999).
- 6) Y. Hayashi, T. Yoneda, K. Matsumoto, 102, 208 (1994).
- 7) 真田, 平塚, 阿部他: 表面技術協会 第 95 回講演会要旨集, 330 (1997).
- 8) 森本, 真田 ゼルゲル法応用技術の新展開 第 11 章-3, シーエムシー出版 (2000).
- 9) 河村, 西澤, 小原: ディスプレーアンドイメージング, 3, 51 (1994).
- 10) K. Abe, Y. Sanada, T. Morimoto, J. Sol-Gel Sci. Tech, 22, 151 (2001).