

低温硬化シリカ厚膜の作製とその応用

セントラル硝子(株) 硝子研究所

斎藤 真規

Preparation of hard and thick silica films heat-treated at low temperature and their application

Masanori SAITO

Glass Research Center, Central Glass Co., Ltd.

1. はじめに

膜厚が1 μm を超えるシリカ膜は、さまざまな分野において応用が期待される。例えば、UV カット材料、IR カット材料や着色材料などの光学材料を、含有・分散するためのマトリックス材料として用いることが可能であろう。また、基材の耐摩耗性を向上させるためのハードコート材料としても、用いることができるかもしれない。しかし、ゾルーゲル法で膜厚が1 μm を超えるシリカ膜を作製しようとすると、クラックが発生しやすいことが知られている。クラックの発生は、ゾルーゲル膜の乾燥過程において、溶媒の蒸発により生じる内部応力が大きいことに由来する^{1,2}。例えば、テトラエトキシシランを出発原料として加水分解・重縮合させたゾルから、膜厚が300 nm を超える厚膜を得よ

うとすれば、溶媒の乾燥中にクラックが生じやすくなる。

これまでに、膜厚が1 μm を超えるシリカ膜を、ゾルーゲル法により作製しようと様々な試みが行われてきた。例えば、ポリビニルピロリドン (PVP) のような親水性ポリマーを膜中に含有させることで、膜厚が1 μm を超えるゾルーゲル膜が作製されている^{3,4}。また、フェニル基をもつオルガノアルコキシシランを出発原料として用いることにより、膜厚が10 μm を超えるシリカ膜が作製されている⁵。しかし、これらの方法を用いて作製された膜は、膜強度が低いことが問題として挙げられる。マトリックス材料やハードコート材料としてシリカ膜を実用化するにあたっては、膜の機械的強度（膜強度）が重要となってくることが多い。

膜強度を向上させるには、500°C を超える高温の熱処理が有効である⁶。ゾルーゲル法により作製したシリカゲルのバルク体を、高温で熱処理すると、多孔質のゲルが焼結され、無孔質なガラスが得られることが知られている⁷。シ

〒515-0001 三重県松阪市大口町 1510

TEL 0598-53-3149

FAX 0598-53-3180

E-mail: masanori.saito@cgco.co.jp

リカ膜においても、高温での熱処理により、溶融ガラス並みの高い膜強度を持つ膜を得ることができる。しかし、高温の熱処理は、導入する材料の分解や性能低下、或いは基材の性能低下などを引き起こす原因となる。例えば、多くの有機材料は、250℃を超える熱処理を行うと分解や性能低下を起こすことが知られている。また、風冷強化されたソーダライムガラスは、300℃を超える熱処理を行うと強化が鈍ることが知られている。そのため、低温での熱処理でも、膜強度に優れる膜が作製できれば有用である。

低温の熱処理でも、1 μm を超える膜厚と高い膜強度を持つシリカ膜を得るにはどうしたら良いだろうか？ これらを両立させるための材料として、テトラアルコキシシランの加水分解・重縮合により得られる「4 官能シリカ (Tetrafunctional silica)」と、トリアルコキシシランの加水分解・重縮合により得られる「3 官能シリカ (Trifunctional silica)」をハイブリッドさせた材料を選んだ。図 1 に、4 官能シリカと 3 官能シリカの模式図を示す。4 官能シリカは、ケイ素原子が 4 つのシロキサン結合をもつ材料であり、緻密なシロキサンネットワークが形成される。他方、3 官能シリカは、ケイ素原子が 3 つのシロキサン結合をもち、残りの 1 つは有機基でシロキサンネットワークが終端化された材料である。3 官能シリカは、有機基により終端化されているために、柔軟性の高いシロキサンネットワークが形成される。これらのシリカ

を組み合わせることで、低温の熱処理でも高い膜強度が得られるシリカ厚膜の作製を目指した。

本稿では、低温の熱処理でも、1 μm を超える膜厚と優れた膜強度をもつシリカ膜の作製について検討した結果を紹介する。このシリカ膜は、多くの基材に形成することが可能であり、応用範囲は広いと考えている。また、このシリカ膜の作製技術をベースに開発した商品として、パワーウィンドウの昇降をはじめとする過酷な条件にも耐えられる車両用 IR カットドアガラスについて紹介する。

2. シリカ膜の作製

(1) 4 官能シリカと 3 官能シリカの比について

まずは、4 官能シリカの原料としてテトラエトキシシラン（以下、TEOS）、3 官能シリカの原料としてメチルトリエトキシシラン（以下、MTES）を用いた。これらアルコキシシランを溶媒と混合し、次いで混合液に酸性水溶液を加えて、室温で攪拌することでコーティング液を得た。このコーティング液を用いて、清浄なソーダライムガラス基板上に塗布した後、200℃で焼成してシリカ膜を得た。

表 1 に、4 官能シリカと 3 官能シリカのモル比と、得られた膜の外観、膜厚、及び鉛筆硬度の関係を示す。得られたシリカ膜の膜厚は、全て 1.2 μm であった。4 官能シリカの含有量が 0 mol% で、3 官能シリカのみから得られた膜では、膜の鉛筆硬度は 5H であったのに対し、4

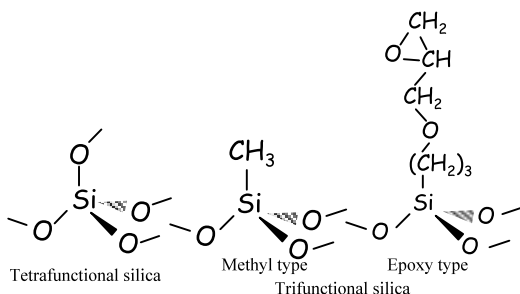


図 1 4 官能シリカと 3 官能シリカ

表 1 組成と得られた膜の外観、膜厚、及び鉛筆硬度の関係

Composition (mol%)		Appearance	Film thickness (μm)	Pencil hardness
Tetrafunctional silica	Trifunctional silica			
0	100	Good	1.2	5H
32	68	Good	1.2	7H
53	47	Good	1.2	8H
74	26	Good	1.2	8H
86	14	Cracked	1.2	—

官能シリカの含有量を53~74 mol%とすると、膜の鉛筆硬度は8Hに改善した。しかし、4官能シリカをさらに増やして含有量を86 mol%とすると、膜にクラックが発生した。

4官能シリカから得られるシロキサンネットワークにおいては、1つのケイ素原子から4つのシロキサン結合が形成され、緻密なネットワークになると考えられる。4官能シリカを増やした組成において、高い膜強度の膜が得られたのは、この緻密なネットワークが形成されたためと考えられる。一方、3官能シリカから得られるシロキサンネットワークにおいては、1つのケイ素原子から形成されるシロキサン結合は3つであるため、シロキサンネットワークの柔軟性が高くなると考えられる。3官能シリカを増やした組成において、クラックが発生しない膜が得られたのは、溶媒の乾燥時に発生するシリカ膜の内部応力に対して、この柔軟性のあるシロキサンネットワークが、内部応力を吸収したからと推察される。今回は、これら2種のシリカの最適化により、高い膜強度と1 μm を超える膜厚のシリカ膜を得ることができた。このように、3官能シリカ、4官能シリカの比と膜強度、及びクラックの発生はトレードオフの関係にあるが、本稿の実験においては、4官能シリカが74 mol%、3官能シリカが26 mol%となる組成を用いて話を進めたい。

(2) 3官能シリカの有機基について

次の膜強度向上の検討として、3官能シリカの有機基に注目した。MTESから作製される膜では、有機基が反応不活性なメチル基である。メチル基は、有機ケイ素化合物の有機基として最小の官能基であり、シリカ膜の特性を損なわず、シロキサンネットワークを末端化できるという点において優れている。他方、この有機基に反応活性な官能基をもつ材料を用いれば、新たな結合の形成により、膜強度の向上が期待できる。そこで、有機基をメチル基から活性なエポキシ基へと変更し、エポキシ基を持つ

3官能シリカとして、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（以下、GPTMS）を用いた。表2に、3官能シリカの有機基と、得られた膜の外観、及び鉛筆硬度の関係を示す。3官能シリカの有機基がメチル基であれば、膜の鉛筆硬度は8Hであったのに対し、エポキシ基とすると9Hとなった。このように、3官能シリカの変更により、膜にクラックを発生させずに、膜強度を向上させることができた。

この有機基による膜強度向上のメカニズムについては、次のように考えている。図2に、GPTMS、及びGPTMSに水を添加して30 min 攪拌した溶液のFT-IR スペクトルを示す⁹。1100 cm^{-1} 、及び1190 cm^{-1} 付近のピークは、Si-O-Me の伸縮振動に帰属される⁸。また、910 cm^{-1} 、1030 cm^{-1} 付近のピークは、Si-O-H の伸縮振動に帰属される。水添加後のスペクトルでは、Si-O-Me のピーク強度が低下する一方、Si-O-H のピーク強度が増加していることより、加水分解が進行したことが分かる。ここで、810 cm^{-1} を中心とするエポキシ環の吸収帯は、水

表2 3官能シリカの有機基と、得られた膜の外観、及び鉛筆硬度の関係

Trifunctional silica	Appearance	Pencil hardness
Methyl type	Good	8H
Epoxy type	Good	9H

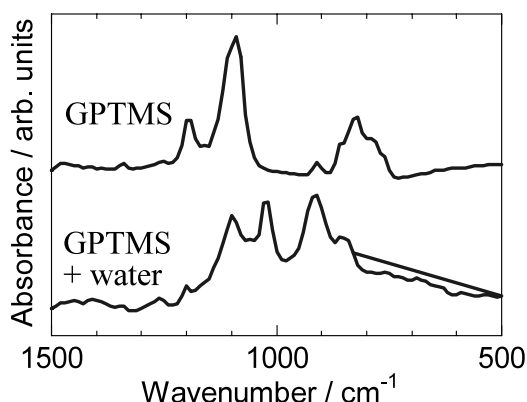


図2 GPTMS、及びGPTMSに水を添加して30 min 攪拌した溶液のFT-IR スペクトル

添加後のスペクトルでは完全に消えていることが確認できる。エポキシ基は、不安定な3員環構造をとるため、水の攻撃を受けやすい材料である。このため、GPTMSのエポキシ基は、水の加水分解により開環して、二つのヒドロキシル基をもつジオールになっていると推察される。

このジオールは、膜中にある酸素（シロキサン結合〔Si-O-Si〕、シラノール基〔Si-O-H〕、ジオール〔C-O-H〕の各酸素）と水素結合を形成する可能性がある。そこで、酸素の周囲に存在する原子の電気陰性度から、水素結合を形成しやすい酸素を予想した。表3に、膜中に存在する原子の電気陰性度 (χ_p) を示す⁹⁾。ケイ素原子は、水素原子や炭素原子よりも電気陰性度が低く、ケイ素原子に結合する酸素原子はより電子密度が高くなると考えられる。水素結合は、水素と電気的に陰性な原子の間に働く相互作用であるため、酸素の中でもより電子密度が高い、すなわちより電気的に陰性な酸素との間において形成されやすい。そのため、ジオールの水素は、ジオール同士で水素結合を形成するよりも、シロキサン結合中の酸素やシラノールの酸素と水素結合を形成する可能性が高いと推察される。特に、シラノール基とは各々の酸素原子と水素原子が、それぞれ水素結合を形成し、膜強度の向上に貢献すると考えられる。

さらに、この膜の特性について、膜表面の接触角から考察する。表4に、MTESとTEOSから作製された膜、及びGPTMSとTEOSから作製された膜について、それぞれ水の接触角、及び有機基部分の占める割合を示す。有機基部分の占める割合は、有機基部分の重量を膜全体の重量で除することにより算出した。GPTMSとTEOSから作製した膜では、MTESとTEOSから作製した膜よりも接触角が低かった。一般的に、シラノール基やシロキサン結合は親水性を示すのに対し、アルキル基を始めとする有機基を含む部位は疎水性を示す。そのため、膜の接触角と材料の関係は、疎水基、す

表3 膜中の原子の電気陰性度 (χ_p)

Atomic	Electronegativity
O	3.5
C	2.5
H	2.1
Si	1.8

表4 それぞれの膜の接触角と有機基部分の占める割合

Sample	Contact angle ($^{\circ}$)	Organic part ratio (wt%)
TEOS + MTES	70	7
TEOS + GPTMS	55	37

なわち有機基を多く含む材料の接触角が高くなると考えられる。MTESとTEOS、及びGPTMSとTEOSのそれぞれから作製された膜を比較した場合、疎水性である有機基部分の占める割合はGPTMSとTEOSから作製された膜の方が大きい。このため、GPTMSとTEOSから作製された膜の接触角は、MTESとTEOSから作製された膜の接触角よりも、大きくなると予想される。しかし、実際にはMTESとTEOSから作製された膜の接触角が大きく、予想と逆転している。これは、エポキシ基が開環してできたジオールが親水性を持つために、GPTMSとTEOSから作製した膜の接触角を下げていることが原因と考えられる。

このように、GPTMSのエポキシ基は、シリカ膜中ではジオールとして存在していると考えた。また、シリカ膜の膜強度の向上には、このジオールの水素結合が大きく影響を与えていると考えられる。図3に、GPTMSとTEOSから作製されたシリカ膜の概念図を示す。

(3)膜強度と処理温度の関係について

表5に、処理温度を変えて作製したシリカ膜の評価結果を示す。シリカ膜は、TEOSとGPTMSから作製されている。得られた膜は、50 $^{\circ}$ Cという低温の処理温度でも、鉛筆硬度が8Hという高い膜強度を示した。8Hという鉛筆硬度は、爪で引っ掻いても傷が付かない

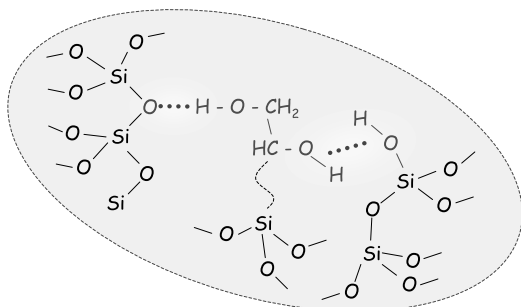


図3 シリカ膜の模式図

表5 処理温度と外観，及び鉛筆硬度の関係

Treating temperature (°C)	Appearance	Pencil hardness
50	Good	8H
80	Good	8H
110	Good	8H
160	Good	9H
200	Good	9H
240	Good	9H
270	Good	9H

レベルであり，用途によっては十分な膜強度と言える。このため，100℃以下で分解，或いは性能低下するような材料のマトリックス材料としての用途が考えられる。さらに，160℃以上で処理した膜は，鉛筆硬度が9Hとなった。このレベルの膜は，高い膜強度が要求される建築用材料や車両用材料としても使用可能である。

続いて，それぞれの処理温度で作製したシリカ膜を，ナノインデンテーション法により測定した。ナノインデンテーション法では，微小チップを試料表面に押し込んだ時の挙動を観察することにより，膜強度をより正確に測定することが可能である。本稿では，微小チップにパーコヴィッチ型チップを用い，押し込み深さは基板の影響を避けるため，膜厚の1/10以下である約100 nmとなるように設定して，測定を行った。さらに，Oliver-Pharrの近似から，微小チップとサンプルの接触面積を求め，押し込みの最大負荷を接触面積で除することにより，硬度を求めた¹⁰。

図4は，作製した処理温度と硬度の関係を示したグラフである。処理温度が，50℃から110℃まで変化した時の硬度の上昇幅，及び200℃から270℃まで変化した時の硬度の上昇幅に比べて，110℃から200℃まで変化した時の硬度の上昇幅は大きく上回ることが分かる。これは，100℃を超える温度では，膜内からの水の蒸発が促されるため，脱水縮合反応が大きく進みSi-O-Si結合が形成されるためと推察される。すなわち，焼成による膜強度の上昇は，3官能シリカの有機基による膜強度の向上とは異なり，シロキサンネットワークがより強固になった影響が大きいのであろう。

(4)得られたシリカ膜の評価

図5に，得られたシリカ膜のSEM断面写真を示す。TEOSとGPTMSから作製されたシリカ膜であり，熱処理は200℃で行われている。得られたシリカ膜には，ポーラスな構造や微小なクラックがないことが観察できる。また，ガラス基板ともしっかりと密着していることが観察できる。

表6に，このシリカ膜の各種耐久性試験の結果を示す。テーバー磨耗試験後のヘーズ変化値は，2%以下と耐磨耗性に優れていた。さらに，種々の耐久性試験でも，試験後に透過率の変化や膜強度の劣化は見られず，膜強度以外の耐久

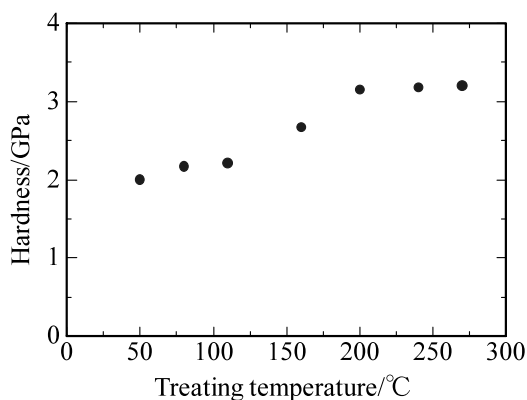


図4 処理温度と硬度の関係

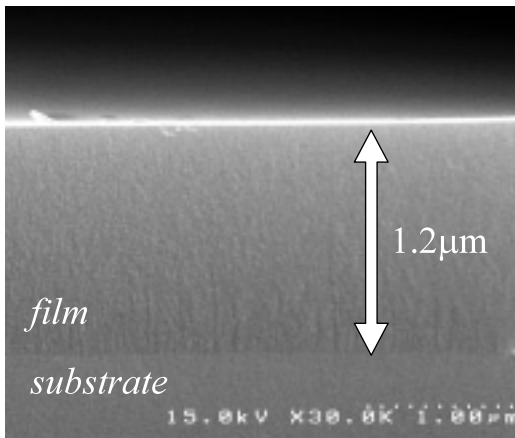


図5 得られたシリカ膜の断面 SEM 像

表6 得られたシリカ膜の各種耐久性試験結果

Item	Condition	Result
Taber abrasion	4.9N for 1000 cycles	$\Delta H = 1.8\%$
Weatherability	SWOM for 1000h	Not changed
High temp. resistance	80°C for 500h	Not changed
Moisture resistance	50°C, 95%RH for 500h	Not changed
Hot water resistance	40°C-water for 100h	Not changed
Chemical resistance	0.05mol/l- H_2SO_4 for 2h	Not changed
	0.1mol/l-NaOH for 2h	Not changed
	Acetone for 2h	Not changed

性から、建築用材料や車両用材料として使用することが可能であると考えられる。

3. 本技術をベースとした商品：車両用 IR カットドアガラス

次に、この低温硬化シリカ厚膜技術をベースとして開発した商品について紹介する。近赤外線を遮蔽する ITO 微粒子を原料として、本稿で紹介したシリカ膜の作製技術を用い、車両用ドアガラスに使用できる赤外線カット膜を作製した。赤外線は、太陽エネルギーの約 55% を占め、紫外線や可視光線に比べて熱的作用が大きいことが知られている。また、 $1.4 \sim 2.0 \mu m$ の近赤外線については、人の肌に照射されると、特に不快感をもたらすことが知られている¹¹。この赤外線カット膜により、自動車内に流入する熱量を下げ、冷房効率の向上につながると同時に、乗員の快適性の向上に寄与すると

期待される。

ITO 微粒子は、可視域では透明でありながら、その伝導電子によるプラズマ振動のために、 $1.0 \mu m$ 以上の近赤外線を遮蔽する材料として知られている¹²。しかし、高温での熱処理を行うと、その特性を発現させる酸素の格子欠陥が酸化されるために、近赤外線を遮蔽する特性が低下する。そのため、赤外線カット膜の熱処理温度は低温であることが好ましい。一方で、車両用ドアガラスとして用いるには、パワーウィンドウでの昇降による引っ掻き傷や年中曝され続ける紫外線など、想定される過酷な条件にも耐えられる耐久性が必要となる。したがって、低温の熱処理でも十分な耐久性が得られるシリカ膜は、ITO 微粒子を固定化するためのマトリックスとして最適である。

図6に、得られた赤外線カット膜の断面 SEM 写真を示す。膜中の白黒の点が ITO 微粒子であり、密に充填されていることが分かる。これら ITO 微粒子の周りには、シリカ成分が詰まっていると推察される。図7に、基板ガラス、及び基板ガラス上に赤外線カット膜を形成した赤外線カット膜付きガラスの透過スペクトルを示す。赤外線カット膜付きガラスにおいては、波長が $1.0 \mu m$ を超える赤外域の透過率が、基板ガラスよりも大幅に小さいことが分かる。一

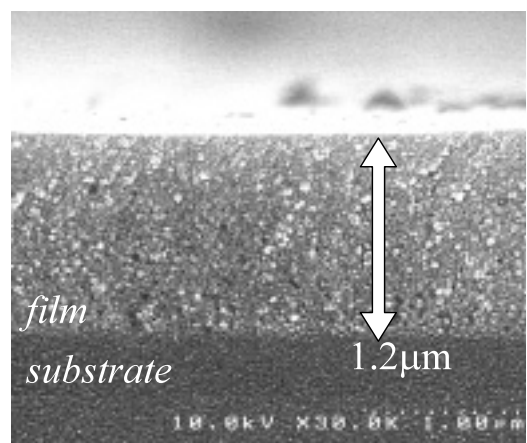


図6 得られた IR カット膜の断面 SEM 像

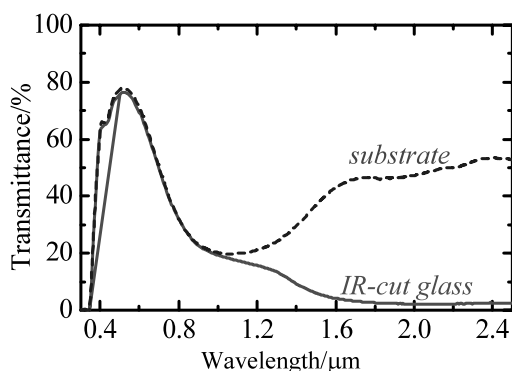


図7 基板ガラスとIRカットガラスの透過スペクトル

方、可視光領域の透過率は基板ガラスとほぼ同等であり、これより可視光は透過して赤外線だけを遮断する赤外線カットガラスが得られることが確認できた。さらに、この赤外線カットガラスは、パワーウィンドウによる5万回の昇降試験においても、問題がないことが確認された。これらのことから、この赤外線カットガラスは、2007年より自動車のフロントドアガラスとして採用されている。

4. おわりに

本稿では、低温の熱処理でも、 $1\mu\text{m}$ を超える膜厚と高い膜強度が得られるシリカ膜について紹介した。また、そのシリカ膜の作製技術を応用した事例として、車両用のIRカットドアガラスを紹介した。これまでに、ゾルーゲル法により作製したシリカ膜は、低温合成という特徴を活かして、種々の材料を含有・分散するためのマトリックス材料としての用途が期待されてきた。しかし、実用化に当っては膜強度を始めとする耐久性が一つの壁となっていることが多いように思われる。今回紹介したシリカ膜の膜強度向上に対するアプローチは一つの手段であり、他にも様々な方法が考えられるだろう。これからも、シリカ膜に対する要求は、膜厚についてはより厚く、膜強度についてはより強く、そのハードルは上がっていくと思われる。膜厚をさらに厚くするためには、用いる3

官能シリカの量を増やすことが有効であるが、紹介したように膜強度とはトレードオフの関係にあるため、何らかのブレークスルーが必要であろう。これからも、シリカ膜に対する高い要求に応じて行くために、新たな技術探索を続けていきたいと考えている。

Reference

- 1) C. J. Brinker, "SOL-GEL SCIENCE", Academic Press (1990)
- 2) S. Sakka et al, "SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY", Kluwer Academic Publishers (2004)
- 3) H. Kozuka et al., J. Sol-Gel Sci. Techn., 19, 205-209 (2000)
- 4) H. Kozuka et al., J. Am. Ceram. Soc., 83, 1056-62 (2000)
- 5) B. Menaa et al., Opt. Mater., 29, 806-813 (2006)
- 6) K. Makita et al., J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed., 105, 1012-17 (1997)
- 7) T. Adachi et al., J. Mater. Sci. Lett., 22, 4407-4410 (1987)
- 8) R. M. Silverstein et al., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, Inc. (1981)
- 9) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed., Cornell Univ. Press (1960)
- 10) W. C. Oliver et al., J. Meter. Res., 7, 1564-1583 (1992)
- 11) 尾関義一他, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 377-378 (1999)
- 12) 特開平 07-070482 など