

# 分子設計された有機無機ハイブリッドとセラミックコーティング

荒川化学工業株式会社

研究開発本部 コーポレート開発部

合 田 英 生

## 1 はじめに

壊れ難くて軽いプラスチックと、硬くて熱に強いセラミックの両方の性質を持つ材料を開発することが、複合材料開発の大きな目標の一つであった。しかしプラスチックとセラミックは化学的に大きく異なった性質を持っており、うまく混ぜ合わせることは簡単な技術ではない。ゾルーゲルハイブリッド法と呼ばれる方法で、プラスチック等とセラミックのナノレベルの混合が可能になった。これらの複合材料は、層間挿入法やナノフィラー分散法によるナノコンポジット作製と共に一時期、ナノテクノロジーブームの中核を成し、研究開発が盛んに行われるようになった<sup>1)~3)</sup>。

### 加水分解



### 縮合



図1 ゾルーゲル硬化反応

ゾルーゲル法とは、図1にあるように、アルコキシシラン [TMOS (テトラメトキシシラン) や TEOS (テトラエトキシシラン)] に代表される金属アルコキシドを硬化して金属酸化物の薄膜を作製する方法である。このゾルーゲル硬化反応を特定のポリマー溶液で行うと、ゾルーゲル硬化によるシロキサン結合の成長をポリマーが阻害し、数ナノサイズのシリカがポリマー中に分散した硬化物が得られる。これをゾルーゲルハイブリッドと呼ぶ。主には、ゾルーゲル硬化の過程で生成するシラノール基 (Si-OH) とポリマー中の水素結合基との相互作用を利用する<sup>1),2)</sup>。ゾルーゲル法を応用した複合材料は完全に透明であり、一見して異種の混合材料という印象は持たない。そのため、コンポジットよりハイブリッドという言葉が用いられる。

## 2 有機無機ハイブリッドの分子設計

ゾルーゲルハイブリッド法では利用できるポリマー材料種が生成するシラノール基と強い相互作用を生むアルコール溶性や水溶性の水素結合性ポリマー材料系に限定される。更にはゾルーゲルハイブリッドの形成過程では、ゾルーゲル硬化反応が溶剤の蒸発やポリマーの硬化反応

と競争して起こり、これらの各々の相対的速度が生成するハイブリッド材の出来栄え (シリカの分散状態) を決定するため、溶剤の種類、硬化条件、ハイブリッド材の膜厚などの環境変化に強く影響され、従って様々な用途に工業的に安定して利用するのに困難が生じる。<sup>1),4)</sup>

位置選択的分子ハイブリッド手法は上記の複合材料の課題を解決するハイブリッド手法である。図2にあるように、位置選択的分子ハイブリッド手法では、アルコキシシラン化合物を重合し、グリシジル基などの官能基 (図中のX) を持ったポリアルコキシシロキサンとした後、その官能基を使って、ポリマーの特定の部位にポリアルコキシシロキサンを導入し、アルコキシシラン変性ポリマーとする<sup>5)</sup>。ポリアルコキシシロキサン部位は、モノマー同様のゾルーゲル硬化反応しシリカを形成する。アルコキシシランをポリマーとを事前に反応し共有結合で結びつけることで、幅広いポリマー材料にハイブリッド技術を応用することが出来、また膜厚や硬化条件などの環境の影響を受けにくく、安定したシリカ分散が実現する。

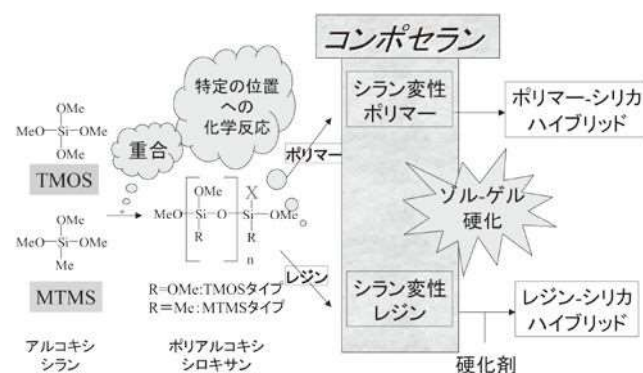


図2 位置選択的分子ハイブリッド作製方法

位置選択的分子ハイブリッド手法の最も重要な利点は、用途に合わせた設計が可能であることである。高分子学者がモノマーの種類と配列を設計してバルク物性を調整するのに似て、ゾルーゲル硬化で生成する微細シリカを一種のモノマーに見立て、バルク物性が各用途での用途のニーズに合うようにシリカの位置を設計する。ポリマー鎖長より十分に小さいシリカはポリマーの特定部位を効率的に改質する一方、他の部位への影響を最小限に抑え、両者の長所を兼ね備えたハイブリッド材料に導く。

### 3 融けないプラスチック～エポキシ樹脂系ハイブリッド

ポリマー材料は $T_g$ （ガラス転移温度）を超えると軟化し、大きく物性を損なう。エポキシ樹脂系ハイブリッドでは、耐熱性を向上するために、図3のようにエポキシ樹脂の熱に弱い部分にアルコキシシランオリゴマー、硬化してシリカを導入し、硬化物の $T_g$ 消失（図4）、熱分解温度上昇、熱膨張率低下現象を実現する<sup>6)</sup>。

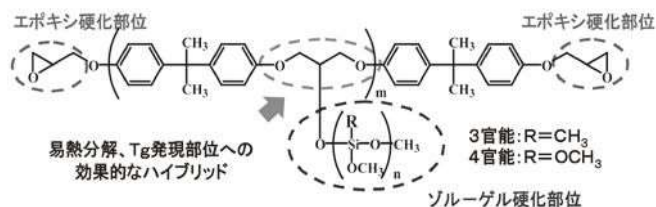


図3 アルコキシシラン変性エポキシ樹脂 (Compoceran E)

### 4 柔らかいシリカハイブリッド～ウレタン系ハイブリッド

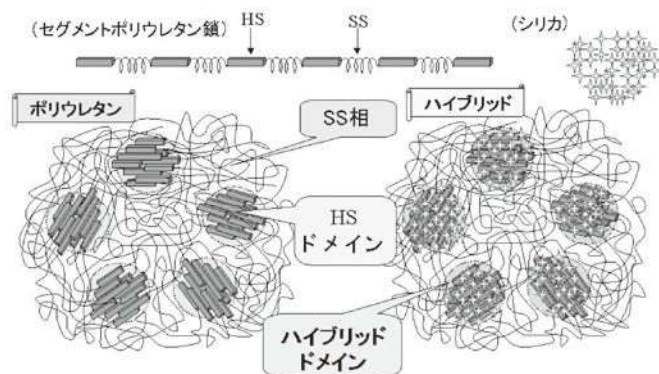


図6 ウレタン-シリカハイブリッドのモデル

ウレタンのゴム弾性を活かしてシリカをハイブリッドするには、シリカ位置の限定は不可欠である。ウレタンは典型的なゴム材料であり、液状のソフトセグメント（SS）相に固体のハードセグメント（HS）ドメインが分散した構造を持つ。図6のように、ウレタン-シリカハイブリッドではシリカをHS相にのみ複合化し、ハイブリッドドメインを形成させる様に工夫している。シリカの寄与でHSドメインに耐熱性を付与する一方で、SSはシリカの影響から守り、柔軟性は保持させる。我々はシリカ表面に結合した発色基の発光スペクトルから分子ハイブリッドを証明、更にSALSを利用してドメイン間の相互作用を報告している<sup>8),9)</sup>。

### 6 膨張しない耐熱フィルム～ポリイミド系ハイブリッド

イミドフィルムは耐熱性材料や絶縁材料として様々な分野で用いられている。アルコキシシランオリゴマーを側鎖に持つアミック酸を金属箔上でイミドに硬化すると、図8のようにシリカがナノ分散したポリイミドフィルムを得ることができる<sup>10)</sup>。

またイミド-シリカハイブリッドフィルムはシリカがイミド鎖を架橋するように位置し、水分の吸収、或いは

温度上昇による寸法変化（CHEやCTE）が小さい。特にCTEは4 ppmを示し、シリコン単結晶やアルミナなどのセラミックに近い数値となる。

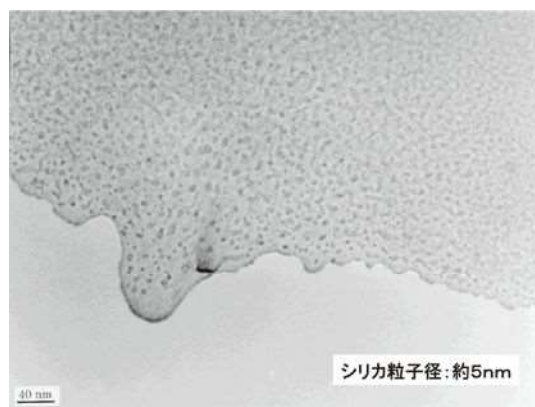


図7 イミド-シリカハイブリッドのTEM画像

### 8 セラミックコーティングへの応用

産業技術総合研究所（以下、「産総研」と略す）は、エアロゾルデポジション法（以下AD法）と呼ばれるセラミックコーティング法を開発、現在、さまざまな用途（エネルギー、機械関連分野や医療分野など）に広く利用検討が為されている<sup>11)</sup>。

AD法は、図8のように、固体微粒子を空気などのガスと混合させてエアロゾル化し、ノズルを通して基板に吹原料粒子同士や基材との間に強固な化学結合を形成するセラミックや金属など様々な種類の皮膜を高密度、均一に形成しバルク同様の表面物性を発現できるのが特徴である。また、原料粉末をそのまま打ちつけ堆積させるため、従来の薄膜系の手法に比べて高い成膜速度が実現される<sup>12)~14)</sup>。また常温で行えるため、プラスチック上へのセラミックコーティングとして非常に望ましいプロセスであるが、これまでプラスチック基材への応用は、十分なセラミック膜の密着性、緻密性、透明性が得られず、抜本的な改善が望まれてきた。

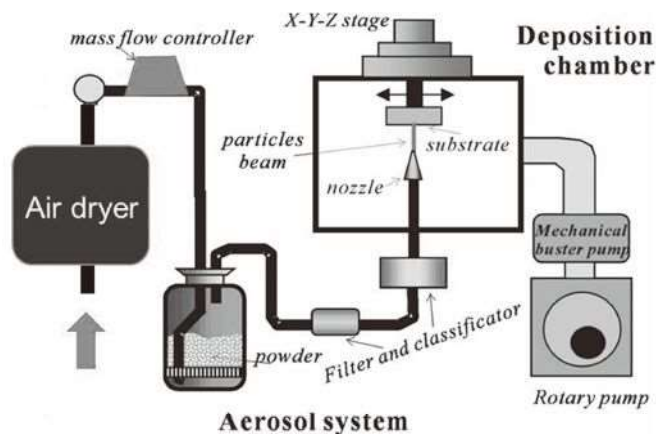


図8 AD法

産総研と荒川化学は、プラスチック基材へのエアロゾルデポジション（以下、「AD」と略す）法を、有機無機

ハイブリッド材料上で行うことでバルクセラミックスの表面性能を持つセラミック被服プラスチック材料の開発に成功した。



図9 ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムへのAD法によるアルミナ成膜

また両者はこれに続き、図10にあるような一般的なプラスチック基材上に、有機無機ハイブリッドの中間膜を介して、セラミック膜を形成した積層構造体を開発した。

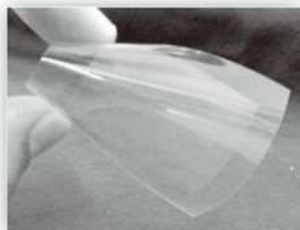


図10 エポキシ樹脂-シリカハイブリッドを中間膜としたPETフィルム上へのアルミナ成膜

得られたセラミック膜は透明性と緻密性に優れ、セラミック／プラスチック積層体は実用レベルの密着性も示

した。このプラスチック基材上への新規なセラミックコーティング法を自動車、家電、電子端末機器など様々な業界に実用化を目指し提案していく方針である。

## 9 参考文献

- 1) Novak, B.C., *Adv. Mater.*, **5**, (No.6), 422 (1993)
- 2) Chujo, Y., and Saegusa, T., *Adv. Polym. Sci.*, **100**, **11** (1992)
- 3) Wilkes, G. L. and Orler, B. and Haung, H. H., *Polym. Prep.*, **26**(2), 300 (1985)
- 4) 山崎信介, 物質工学工業技術研究所報告 **4**, 41 (1996)
- 5) 荒川化学工業, WO01-05862, EP1123944, CN1318077T, TW483907, US6506868
- 6) 合田秀樹, 色材協会誌, **77**(2), 69 (2004)
- 7) 合田秀樹, 高分子討論会, **50**, 2688, 2001
- 8) Goda, H. and Frank, C. W. *Chemistry of Materials*, **13**(7), 2783 (2001)
- 9) 合田秀樹, 高分子論文集 (*Kobunshi Ronbunshu*), **59**, 596 (2002)
- 10) 合田秀樹, 藤原隆行, 未来材料, **3**, 34 (2003)
- 11) 明渡 純 エアロゾルデポジション法の基礎から応用まで—常温衝撃固化現象による新規セラミックコーティング技術のすべて— シーエムシー出版
- 12) Abedo, Jun., Maxim Lebedev, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.38, 5397-5401, 1999
- 13) Jun Abedo *Material Science Form*, 449-452, 43-48 2004
- 14) Abedo, Jun, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2006, Vol.89-[6], pp.1834-1839

(合田秀樹から改名 応用精密化学

平成2年卒、4年修士)