

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656407

研究課題名（和文）極めて高い硬度と化学的耐久性をもつ有機・無機ハイブリッド薄膜の開発

研究課題名（英文）Development of Organic-Inorganic Hybrid Thin films of Extremely High Hardness and Chemical Durability

研究代表者

幸塚 広光（KOZUKA HIROMITSU）

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：80178219

研究成果の概要（和文）：ペルヒドロポリシラザン（PHPS）にアンモニア水上での曝露処理を施して室温で得られるシリカ膜は、アルコキシドから作製されるシリカ膜よりも硬く、化学的耐久性に優れるとともに、プラスチックに対して高い密着性をもつことがわかった。ポリメチルメタクリレートで被覆したポリカーボネート上に、PHPS を原料としてシリカ膜を作製したところ、鉛筆硬度を 10B 以下から H～2H に上げることができた。

研究成果の概要（英文）：Silica thin films were prepared from perhydropolysilazane (PHPS) via exposure to the vapor from aqueous ammonia. PHPS-derived silica films had higher hardness, chemical durability and adhesion to plastics than alkoxide-derived silica gel films. Polycarbonate plates were coated with polymethylmethacrylate, and then with PHPS, followed by the exposure to the vapor from aqueous ammonia, which successfully increased pencil hardness from under 10B to H - 2H.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：機能性ガラス、ハードコート

## 1. 研究開始当初の背景

ペルヒドロポリシラザン（PHPS）をシリカ源として室温でシリカ薄膜あるいは有機・無機ハイブリッド薄膜を作製する技術は研究代表者が独自に開発したものであり、これらが従来の湿式法によって作製される薄膜よりも高い硬度と高い化学的耐久性をもつことを定性的に把握していた。そこで、こ

の技術によって作製されるシリカ薄膜あるいは有機・無機ハイブリッド薄膜を、とくにハードコート膜として実用化する上で不可欠な「高い機械的・化学的耐久性」「基材との高い密着性」「表面の親水性・撥水性の制御性」を獲得するのに必要な条件を探ることを当初の目的として設定した。

## 2. 研究の目的

本技術においては、室温でアンモニア水から発生する蒸気に曝露することによって PHPS がシリカに変化するが、研究途上で以下を明らかにする必要性が生じた。

- (1) PHPS 膜がシリカ膜に変化する過程の詳細と、この方法によって室温で作製されるシリカ膜の本性。
- (2) この方法により作製されるシリカ膜と、アルコキシドをシリカ源とする従来のゾル-ゲル法により作製されるシリカゲル膜の性質上の違いの定量化。
- (3) 自動車のウィンドウシールド（窓材）として期待されるポリカーボネートのハードコート膜としての応用展開の可能性。  
そこで、以上 3 点を明らかにすることを目的として研究を遂行した。

## 3. 研究の方法

- (1) PHPS 膜がシリカ膜に変化する過程の詳細と、この方法によって室温で作製されるシリカ膜の本性を明らかにするために、以下の実験を行った。
  - ① スピンコーティングによる室温での PHPS 膜の作製と、アンモニア水上曝露処理による PHPS 膜のシリカ膜への変換。
  - ② 赤外吸収スペクトル測定と X 線光電子分光法 (XPS) による構造の解析。
- (2) この方法により作製されるシリカ膜と、アルコキシドをシリカ源とする従来のゾル-ゲル法により作製されるシリカゲル膜の性質上の違いを定量化するために、以下の実験を行った。
  - ① スピンコーティングによる室温での PHPS 膜の作製と、アンモニア水上曝露処理による PHPS 膜のシリカ膜への変換。アルコキシドを原料とするスピンコーティングによるシリカゲル膜の作製と、室温での長時間の静置によるゲル膜の硬化。
  - ② 赤外吸収スペクトル測定による構造の解析。
  - ③ ナノインデンテーションによる硬度・弾性率の評価・比較、種々の pH をもつ水溶液の浸漬による膜厚減少率の評価による化学的耐久性の評価。
  - ④ プラスチック表面に作製した薄膜のテープ剥離試験による密着性の評価。
- (3) ポリカーボネートのハードコート膜としての応用展開の可能性を明らかにするために、以下の実験を行った。
  - ① ポリカーボネートを基材とするスピンコーティングによる室温での PHPS 膜の

作製と、アンモニア水上曝露処理による PHPS 膜のシリカ膜への変換。

- ② 鉛筆硬度試験による硬度の評価。
- ③ テープ剥離試験によるポリカーボネートと薄膜の密着性の評価。

## 4. 研究成果

- (1) PHPS 膜がシリカ膜に変化する過程の詳細ならびに、この方法によって室温で作製されるシリカ膜の本性

- ① 厚さ約 500 nm の PHPS 膜に 10% アンモニア水上で曝露処理を施すと、曝露処理時間 2~3 h の間で急激にシリカ膜への転化が進行することがわかった。ただし、PHPS 膜を 140°C で乾燥させたのちに曝露処理を施すと、シリカへの転化がおこる時間が 1 h 短くなった。これらのことは、PHPS 膜中に残留している溶媒 (キシレン) がシリカ膜への変換を阻害している可能性を示唆している。さらに、シリカへの変換過程で、O-H 伸縮振動に帰属される赤外吸収バンドが見られないことから、PHPS 膜からシリカ膜への変換は、塩基性触媒下でのアルコキシドの加水分解・縮合反応と類似したプロセスで進行するものと推察された。

さらに、XPS による深さ方向分析の結果、PHPS 膜からシリカ膜への変換で酸素と窒素の濃度に厚さ方向での分布がないことから、同変換は、反応律速により進行することがわかった。

- ② 薄膜について測定した赤外吸収スペクトルの詳細な結果から、PHPS 膜から室温で作製されるシリカ膜には微量の Si-H および Si-OH 基を含有することがわかった。ただし、得られるシリカ膜における O/Si モル比は 2 であり、これは、PHPS 膜から室温付近の温度で作製され、最近報告のあるいくつかのシリカ膜については達成されていない値である。このことは、本技術が、室温で PHPS 膜からシリカ膜を得る手法として、変換効率の高いものであることを示している。
- ③ 本技術によって PHPS 膜から室温で得られるシリカ膜の屈折率はシリカガラスのそれとほぼ等しい。しかしながら、これを 1000°C まで昇温すると膜厚は確実に減少し、それにもかかわらず屈折率は変化しなかった。このことは、PHPS 膜から室温で得られるシリカ膜は、シリカガラスとは異なる中距離構造をもつ可能性があることを示唆している。

- (2) PHPS から作製されるシリカ膜と、アルコ

- キシドを原料とするゾル-ゲル法によって作製されるシリカゲル膜の性質上の違い
- ① アルコキシドから作製されるシリカゲル膜は、作製直後は柔らかいが、室温で数日間静置することによって硬くなることがわかった。具体的には、Si 基板上に作製したシリカゲル膜の鉛筆硬度は、数日後には 9H 以上となる。そこで、PHPS から作製されるシリカ膜と、アルコキシドから作製し、室温で静置したシリカゲル膜の硬さをナノインデントで比較したところ、PHPS から作製されるシリカ膜の方が高い硬度と弾性率をもつことがわかった。
  - ② アクリル板上に作製したシリカ膜について比較を行ったところ、PHPS、アルコキシドのいずれから作製した膜も、3H~4H の鉛筆硬度をもつことがわかった。しかしながら、テープ剥離試験によって密着性を比較すると、PHPS から作製した膜の剥離率は 0%、アルコキシドから作製した膜の剥離率は 100%であり、PHPS から作製した膜の密着性が圧倒的に高いことがわかった。このように、PHPS から作製した膜には、プラスチックのハードコート膜としての明確な優位性がある。
  - ③ PHPS、アルコキシドのいずれから作製されるシリカ膜も酸性水溶液中では高い耐久性を示したが、熱水および塩基性水溶液中では、PHPS から作製されるシリカ膜の法がはるかに高い耐久性を示した。
- (3) ポリカーボネートのハードコート膜としての応用展開の可能性
- ① ポリカーボネート板の表面に PHPS 膜を作製し、アンモニア水上曝露処理を施すと、加水分解反応によってポリカーボネート板が白濁することがわかった。一方、アクリル (PMMA) 板上ではこのような問題はおこらない。そこで、湿式法によってポリカーボネート板の表面に PMMA 薄膜を作製して保護膜とし、その上に PHPS 膜を作製してアンモニア水上曝露処理を施した。この方法によって、膜と基板の透明性を保ったまま、ポリカーボネート板上にシリカ膜を作製することができた。
  - ② ポリカーボネート上で測定される鉛筆硬度は、PMMA 保護層が厚いほど、また、シリカ膜が厚いほど大きくなり、現状では H~2H の鉛筆硬度が得られている。自動車のウィンドウシールド用ハードコート膜に要求される鉛筆硬度は 6H 以上であり、目標達成まで距離感があるものの、ポリカーボネート自体の鉛筆硬度が 10B 以下で

あることを考えると、本方法によって表面硬度を格段に上げることができたといえる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① K. Nakajima, H. Uchiyama and H. Kozuka, "Conversion of perhydropolysilazane-to-silica thin films in basic humid atmosphere at room temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, in press, 査読有り,  
[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1111/\(ISSN\)1551-2916](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1111/(ISSN)1551-2916)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 北野誉幸, 中島晃仁, 福嶋泰基, 内山弘章, 幸塚広光, "ポリシラザンをシリカ源として作製されるシリカ膜および有機・無機ハイブリッド膜のハードコート特性," 日本セラミックス協会第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 仙台市 (仙台国際センター), 2013 年 1 月 9~10 日.
- ② 幸塚広光, 中島晃仁, 内山弘章, "ペルヒドロポリシラザンを原料とする硬質シリカ薄膜の室温合成," 第 53 回ガラスおよびフオトニクス材料討論会, 札幌市 (北海道大学), 2012 年 10 月 25~26 日.
- ③ 中島晃仁, 内山弘章, 幸塚広光, "湿式プロセスによりペルヒドロポリシラザンから室温で作製されるシリカ膜の構造と性質," 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 名古屋市 (名古屋大学東山キャンパス), 2012 年 9 月 19~21 日.
- ④ 中島晃仁, 内山弘章, 幸塚広光, "ペルヒドロポリシラザンをシリカ源とする湿式プロセスにより作製される PMMA・シリカハイブリッド膜のキャラクタリゼーション," 日本セラミックス協会関西支部第 7 回学術講演会, 神戸市 (神戸大学), 2012 年 7 月 13 日.
- ⑤ 中島晃仁, 内山弘章, 幸塚広光, "ペルヒドロポリシラザンをシリカ源として作製される PMMA・シリカハイブリッド薄膜の構造と性質," 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 札幌市 (北海道大学), 2011 年 9 月 7~9 日.
- ⑥ 中島晃仁, 内山弘章, 幸塚広光, "アンモニ

ア水上曝露処理によるポリシラザン膜のシリカ膜への転化過程の詳細とシリカ膜の性状," 日本ゾルゲル学会第 9 回討論会, 吹田市 (関西大学千里山キャンパス 100 周年記念会館内ホール), 2011 年 7 月 28~29 日.

[その他]

研究室ホームページ:

<http://www.chemmater.kansai-u.ac.jp/ceramics>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

幸塚 広光 (Kozuka Hiromitsu)  
関西大学・化学生命工学部・教授  
研究者番号: 80178219

### (2) 研究分担者

内山 弘章 (Uchiyama Hiroaki)  
関西大学・化学生命工学部・助教  
研究者番号: 10551319