

低アウトガス・低吸湿樹脂への セラミックスコーティングによる高機能性付与

飯村 修志* 石川 洋明* 河田 敦**

1. はじめに

表面にセラミックスコーティングを施してガスバリア性等の新たな機能性を付与された樹脂材料は、今後の成長が見込まれる太陽電池の封止材料や半導体関連ケース等の分野への応用が期待できる。

セラミックスの合成に用いられるゾルゲル法は、高価な設備を必要とせず、比較的容易にセラミックスを調製することができる。しかしながら、この手法により作製したセラミックスを緻密化し特性を発現させるためには、高温で焼結しなければならない。焼結する方法としては加熱炉による焼成があるが、この手法は基材全体を加熱してしまうため、耐熱性の低い基材に対して使用することができないという欠点がある。それに対して、当センターで考案した焼結法は、出力の高い赤外線フラッシュまたはパルスにより照射し、焼結を目的とする皮膜部分のみに直接焼結に必要な分だけエネルギーを加えるため、温度伝搬による基材の温度上昇を最小限に抑えることができる技術である。

本研究では、茨城県工業技術センターがシーズとして保有している「ゾルゲル法によるセラミックス作製技術」・「基材温度上昇の少ない加熱コーティング方法（特願 2007-246975 号）」を用いて、樹脂材料上に機能性セラミックスコーティングを行い、ガスバリア性が付与された表面の創出を試みた。

2. 目的

樹脂材料にガスバリア性を持たせるため、ゾルゲル法によりシリカ (SiO₂) ゾル溶液を作製しコーティングを行った後、赤外線フラッシュ加熱による膜焼成を行ったので、その結果を報告する。

3. 研究内容

3.1 ゾル溶液の調製

硝酸水溶液、オルトケイ酸テトラエチル、エタノールを混合し、シリカ (SiO₂) ゾル溶液を作製した。実験ではこのゾル溶液に対して、基材との密着性の向上を目的としたシランカップリング剤の添加や、また、基材に塗布する際の液はじきの防止を目的とした界面活性剤の添加を行った。

3.2 赤外線フラッシュ加熱法による焼成試験

調製したゾル溶液を樹脂材料上に塗布し、赤外線フラッシュ加熱法により焼成を行った後、デジタルマイクロスコープ (株) キーエンス製、VHX-200) 及び電子顕微鏡により表面観察を行った。

4. 研究結果と考察

4.1 SiO₂ ゾル溶液のコーティング

上記 3.1 により作製したゾル溶液について、ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリオレフィン系の基材に塗布した後、赤外線フラッシュにより焼成を行った。焼成後の表面観察結果を図 1 及び図 2 に示す。PET 基材及びポリオレフィン基材どちらの場合においても焼結後の表面にゾル溶液の体積収縮によるものと思われる割れ (クラック) が見られた。

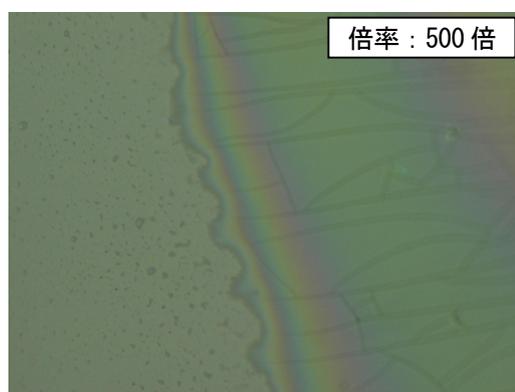


図 1 赤外線フラッシュによる焼成後の表面観察結果 (基材：PET)

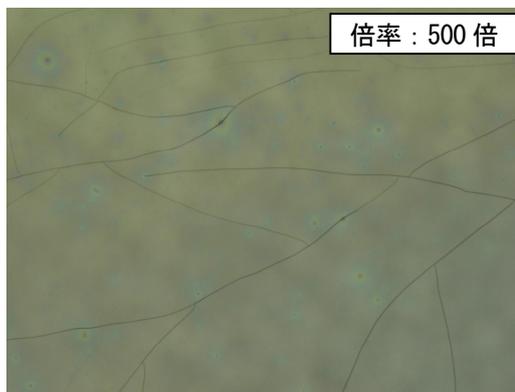


図 2 赤外線フラッシュによる焼成後の表面観察結果 (基材：ポリオレフィン)

表 1 各種基材に対する撥液性及び割れの有無

	撥液性	割れ
PET	○	×
ポリオレフィン	×	×

○：撥液性なし，割れなし

×：撥液性あり，割れあり

表面観察結果と塗布する際の撥液性についてまとめたものを表 1 に示す。撥液性に関して、PET 基材では液はじきが見られなかったが、ポリオレフィン系の基

材に対しては液はじきが見られ、均一なコーティングを行うことができなかった。よって、表面性状の違いにより表面のぬれ性に違いがあることが分かった。

4.2 ゾル溶液の改良

4.1 より、ポリオレフィン系基材において撥液性及び密着性に問題があることが分かった。したがって、これを改善するためゾル溶液にシランカップリング剤及び界面活性剤の添加を行った。その結果を表 2 に示す。

表 2 より、ゾル溶液にシランカップリング剤を単独で加えたものでは撥液性及び割れの改善は見られなかったが、シランカップリング剤と界面活性剤を同時に加えたものでは大幅な改善が見られた。

表 2 SiO₂ ゾル溶液に添加剤を加えた時の撥液性及び割れの有無

	撥液性	割れ
カップリング剤添加	×	×
カップリング剤+ 界面活性剤添加	○	○

4.3 基材に対するカップリング剤による雰囲気処理

4.2 より、ゾル溶液にシランカップリング剤と界面活性剤を同時に加えることで、撥液性と割れは改善した。しかしながら、ゾル溶液に界面活性剤を加えることで膜の緻密性が低下するため、ガスバリア性の大幅な向上は期待できない可能性がある。よって、基材とシランカップリング剤と一緒に密閉容器に約 10 分間保存し雰囲気処理を行うことにより基材表面の改質を行うことで、界面活性剤を添加しない溶液での撥液性の改善を試みた。雰囲気処理を行った基材に対する撥液性等の結果を表 3 に示す。その結果、雰囲気処理による表面改質を行うことで界面活性剤を用いることなく撥液性を改善することが可能となった。

表 3 雰囲気処理を行ったポリオレフィン基材に対する各種溶液の撥液性及び割れの有無

	撥液性	割れ
SiO ₂ ゾル溶液	×	×
カップリング剤添加	○	○
カップリング剤+ 界面活性剤添加	○	○

しかしながら、デジタルマイクロスコープによる観察では割れは見られなかった試料の表面状態について更に詳細に解析するために電子顕微鏡による観察を行うと、所々にゾル溶液の体積収縮によるものと思われる割れが確認された。ガスバリア性を付与するには膜の緻密性が非常に重要であるため、この成膜方法では不十分であることが分かる。また、基材に PET を用いた場合もポリオレフィン系と同様の傾向が見られた。

以上の結果より、ゾルゲル法により作製したゾル溶液は体積収縮が大きいいため、ガスバリア性等の緻密性が必要とされる特性を得るのは非常に困難であることが分かった。

4.4 ポリシラザン系溶液

これまでの検討結果より、ゾル溶液によるコーティングは体積収縮が大きな問題であることが示唆された。そこで、膜の緻密性を向上させるためにゾル溶液よりも体積収縮の少ない溶液としてポリシラザン系溶液について検討を行った。赤外線フラッシュにより焼結を行った後の表面観察結果を図 3 に示す。その結果、これまで発生していた割れは見られず、緻密な膜ができていたことが確認できた。また、塗布する際の撥液性も良好であり、液はじきをすることなく塗布することができた。

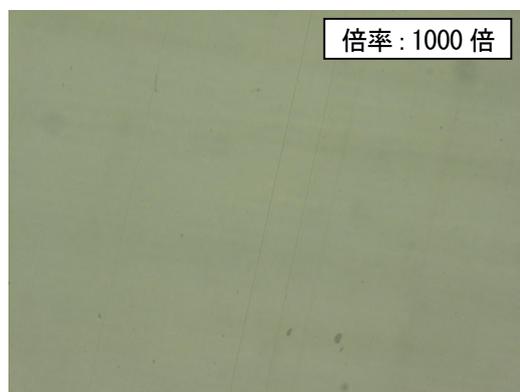


図 3 ポリシラザン系溶液を塗布した後、赤外線フラッシュにより焼結を行った材料の表面観察結果（基材：ポリオレフィン）

5. まとめ

ゾル溶液にシランカップリング剤や界面活性剤を添加することにより、撥液性や割れを改善することができた。しかしながら、ゾルゲル法により作製したゾル溶液によるコーティングでは焼結による体積収縮が大きいいため、緻密性が求められる膜の作製に用いるのは困難であると考えられる。

以上の課題を解決するため、体積収縮の少ないポリシラザン系の溶液によりコーティングを行ったところ、緻密性の高い良好な膜を得ることができた。この溶液を用いた手法は、ガスバリア性等の緻密性が必要とされるコーティング膜の作製に有効であることが示唆された。

6. 今後の課題

ガスバリア性の更なる向上を目指し、コーティング膜の厚膜化を行うため、溶液の粘度等の調整が必要であると考えられる。

また、赤外線フラッシュ加熱の照射時間・休止時間等の検討を行い、基材の劣化が最小限に抑えられ、かつ、コーティング膜の焼結が可能な条件設定を行うことが今後の課題である。