

有機・無機ハイブリッド材料のセラミックコーティングへの応用



研究開発本部 コーティング事業 NC1 グループ
中村 太陽 NAKAMURA TAIYO

1 はじめに

近年、部材の軽量化や加工性向上、コスト削減などを目的として、金属やセラミック材料からプラスチック材料への代替が進められている。主な用途としては、スマートフォンやタブレット端末などの筐体、キッチンやサニタリーなどの家庭製品、自動車用部材などが挙げられる。しかしながらプラスチック材料は、無機系材料と比較して耐擦傷性や耐薬品性、耐久性などに乏しく、実用化に際してはハードコート処理が施されていることが多い。

ハードコート剤は、用途によって要求されるレベルは異なるものの、主に基材との密着性、耐擦傷性、硬度、耐薬品性、耐久性（耐熱性、耐寒性、耐湿性）、透明性等が要求され、その用途毎に適した材料が使用されている（表1）。

ハードコート剤	化学物質	表面硬度	特徴	欠点
有機系	メラミン樹脂 ウレタン樹脂 アクリル樹脂	やや硬い	取り扱い容易 リコート性良好	硬度、耐久性不十分
	光硬化型 多官能アクリレート	硬い	生産性が高い リコート可能	耐候性が低い
シリコン系	シラン化合物	硬い	硬度と耐久性の両立	リコート性が劣る 耐衝撃性が弱い
無機系	無機酸化物	最も硬い	PVD、CVD等 ドライプロセスによる成膜	プラスチックに対する密着弱い 生産性が低い

表1 各種ハードコートの分類

2 ハードコート剤に対する要求の高まり

近年では最終製品の高性能化、他社との差別化に伴い、ハードコート剤への要求も高まっており、とりわけ高硬度化の要求はガラス代替を目的として、各社がしのぎを削って開発を行っている。中でも光硬化型ハードコート剤は、ナノ粒子を配合することで透明性を損なうことなく、比較的優れた硬度、耐摩耗性を有する硬化膜を形成することができ、安価で汎用性が高いのが特徴である。しかしながら、このような材料でも、プラスチック基材上の鉛筆硬度は大抵H~5H程度であり、図1に示す通り、鉛筆硬度で最大の9Hでも、一般的な無機系材料の硬度を示すモース硬度ではせいぜい5程度であり、セラミックやガラス、金属の硬度には到底及ばない。そのため、更なる高硬度化のためには最表層への無機系ハードコート処理が必要不可欠である。

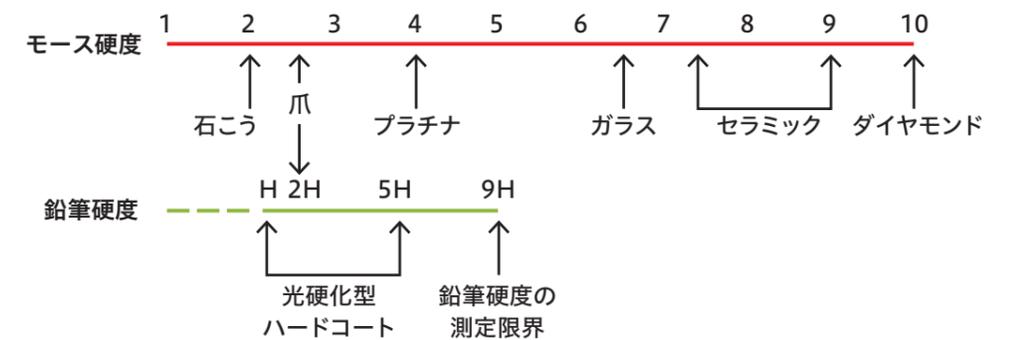


図1 無機系材料のモース硬度/鉛筆硬度比較

これらの方法は、プラスチック材料上へ無機系ハードコートを形成するにはその成膜温度に大きな課題があった。無機酸化膜の一般的な作製法である溶射法は非常に硬質で均質な膜が得られるが、プロセス温度は1000°C以上となるため、通常プラスチック基材を熱分解させてしまう。近年研究例が多い物理蒸着法（PVD）や化学蒸着法（CVD）といった減圧ドライプロセスでは成膜された無機膜は硬質なものであるが、厚膜化により成膜時に発生する応力に無機/有機界面の密着力が耐えきれず、剥離やクラックが発生することから、硬度アップには不十分な1μm以下の厚みで利用されることがほとんどである。またこれらのプロセスは、高真空を必要とし、生産性が低く、コスト高となる傾向が強い。中でもCVDの場合は、原料ガスの維持・管理が必要等プロセスに関わる懸念が多いことも課題である。

また、ゾルゲル法を用いたシリコン系コーティング剤はプロセス等の課題をクリアしているが、プラスチック基材が耐えうる低温条件では、セラミック膜への硬化が不十分であり、加えて基材の密着性に課題を残す。

3 プラスチック材料へのAD法によるセラミックコーティング

このような中、国立研究開発法人産業技術総合研究所（産総研）は、常温衝撃固化現象（Room Temperature Impact Consolidation: RTIC）を利用したセラミックコーティングの手法として、エアロゾルデポジション法（AD法）を開発した。

AD法を用いることで、数々の無機基材上に硬質かつ透明な膜を形成でき、適切な成膜条件であれば膜厚も1-100 μ mにできるといった報告がなされている。そのためエネルギーや機械関連分野など様々な用途で検討され、半導体関連においては量産化の実績を有している。

AD法によれば、**図2**のように、固体微粒子を空気やヘリウムなどのガスと混合させてエアロゾル化し、ノズルを通して基材へ吹きつけることで、原料粒子同士や基材との間に強固な化学結合が形成されたセラミックや金属など様々な種類の膜を、高密度かつ均一に成膜できる。加えて、原料粉末をそのまま衝突させて堆積させるため、従来の薄膜系のプロセスに比べ、より高い成膜速度での膜形成が可能である。これまで産総研においても、常温でもコーティングプロセスが可能であることを活かし、プラスチック材料に対するセラミックコーティングへの用途展開を試みてきた。しかしながら、これまで実施された検討では、密着性、緻密性、透明性において十分に満足いくセラミック膜が得られておらず、実用化されていないのが現状である。

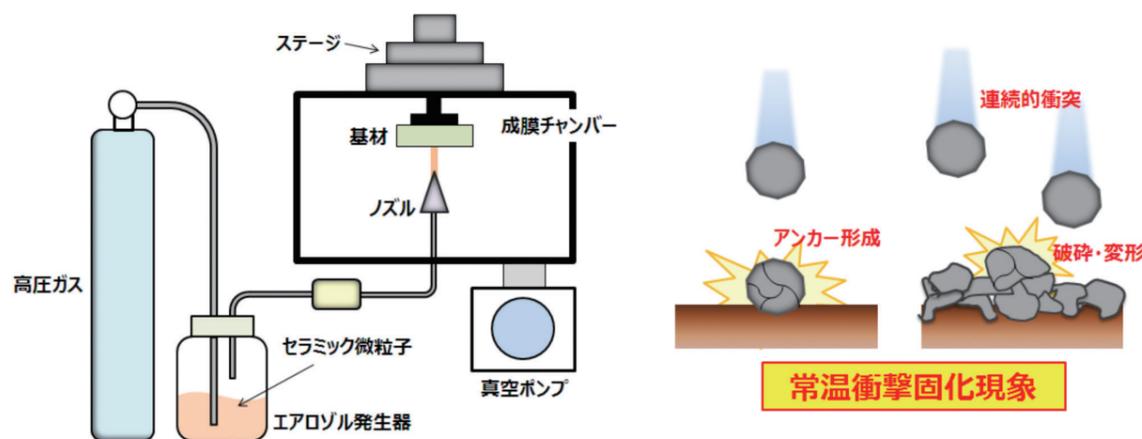


図2 AD装置と膜形成原理

このような背景の中、産総研と当社は、プラスチック材料へのAD法によるセラミックコーティングを当社ポリイミド-シリカハイブリッドフィルム上で行うことで、セラミックコーティングを施したプラスチック材料の開発に成功した（**図3**）。

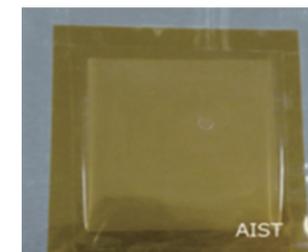
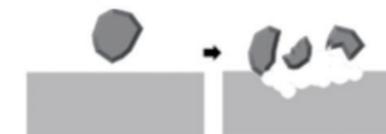


図3 ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムへのAD法によるアルミナ成膜体

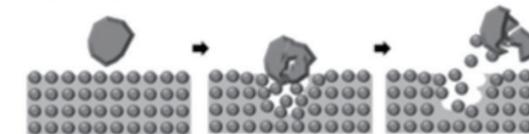
4 有機・無機ハイブリッド材料のセラミックコーティングへの応用

図4 に、有機・無機ハイブリッドによるセラミック粒子の成膜想定図を示す。**図4-A**のようにシリカ粒子を含まないプラスチック基材などにセラミック粒子が衝突したとき、基材はエッチングされセラミック膜は形成されない。また、シリカ粒子を含むが共有結合をもたない膜では（**図4-B**）、シリカ粒子を含有するため膜硬度は高いものの、シリカ粒子が有機マトリックス内に保持されにくい**図4-A**同様エッチングが生じるか、セラミック粒子が衝突粉砕後に十分に密着を確保できないことからセラミック膜が形成されない。**図4-C**は、共有結合を有する有機・無機ハイブリッド膜に対してセラミック粒子をAD法により成膜した場合である。シリカ粒子と有機ポリマーとの強固な共有結合により、AD法によるセラミック粒子の衝突に対して十分な強度を持ち、シリカ粒子もマトリックス内に保持される。そのため、セラミック粒子の適切な粉砕、基材や粒子間の強固な密着を得て成膜できると考えられる。

A. プラスチック基材上へのAD法によるセラミック成膜



B. 共有結合をもたない層へのAD法によるセラミック成膜



C. 共有結合をもつ有機・無機ハイブリッド膜へのAD法によるセラミック成膜

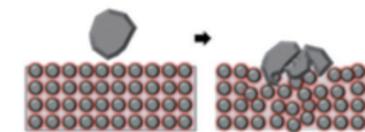


図4 有機・無機ハイブリッドによるセラミック粒子の成膜想定図

当社の有機・無機ハイブリッド材料の特徴として、シングルナノサイズ以下のシリカ粒子が有機ポリマー中に分散した構造を持ち、その微細なシリカ粒子が有機ポリマーとの間に共有結合を有していることが挙げられる。図5は、ポリイミド-シリカハイブリッド膜の透過型顕微鏡(TEM)写真である。5nm程度のシリカ粒子がポリイミド膜中に無数に分散している構造を有している。またこのシリカ粒子の表面はマトリックスとなるポリイミドの高分子鎖と多数の共有結合を形成し、強固に結びついているのが特徴である。

この高分子マトリックスに共有結合したシリカ粒子の存在がアンカーとなり他の一般的なポリイミドとは異なり、AD法による良質なセラミック膜形成が可能になると考えられる(図5)。

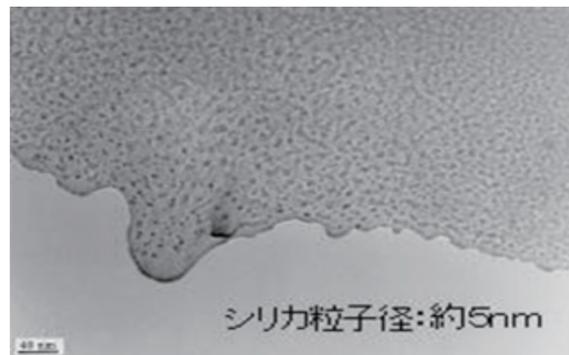


図5 当社ポリイミド-シリカハイブリッドのTEM画像

産総研と当社は、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、AD法によってセラミック膜を形成した積層体の開発にも成功した。

なお、中間膜としてはシルセスキオキサン(「コンポセラン」SQ100シリーズ)を用いた。シルセスキオキサンは3官能アルコキシシランなどを縮合してできる粒子径1nm以下の反応性シリカクラスターである。また、シルセスキオキサンはRに光硬化できる置換基を導入し、UVなどの光硬化にて有機・無機ハイブリッド膜の形成が可能となっている(図6)。

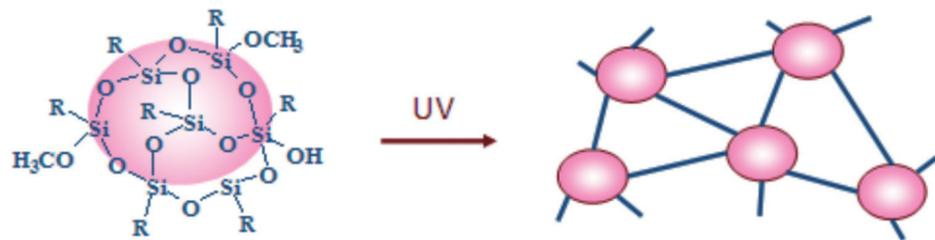


図6 光硬化型シルセスキオキサンの硬化図

この有機・無機ハイブリッド膜は、上述したポリイミド-シリカハイブリッド膜同様、数ナノメートル以下のシリカの微細な分散とマトリックスポリマーとの間に共有結合を有しており、この特異的な膜構造によって、AD法により良質なセラミック膜を形成していると考えられる。

当社の有機・無機ハイブリッド材料を塗布したプラスチック基材にAD法によってセラミック膜を施したAD積層体の性能評価を行った(図7、表2)。基材のみと比べた場合、各種項目において大幅な性能向上が認められるとともに、比較対象とした光硬化型ハードコートと比べても、耐擦傷性、耐摩耗性および耐熱性に優れていることが確認された。

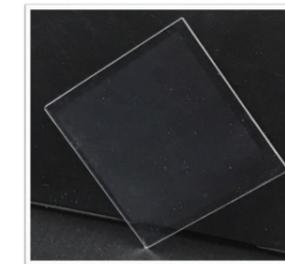


図7 AD積層体外観

	AD積層体	ビームセット575CB ^{※1}	積層前基材 ^{※2}
評価構成	AD膜/中間膜/基材	ハードコート/基材	基材のみ
評価項目	実験値		参考値
耐擦傷性 (500g/cm ² ×10往復)	傷なし	1-2本	多数
耐摩耗性 (試験前後のHAZE差)	△8.0	△12.3	△30.0以上
耐熱性 (100°C×24h)	変化無し	クラックあり	変化無し
鉛筆硬度	3H	H	4B
全光線透過率(%)	88.0%	92.5%	91.3%
HAZE(%)	4.0%	0.5%	0.2%

※1) 荒川化学製光硬化型ハードコート剤。比較対象として記載。AD積層体と同じ基材上に塗工し評価。
 ※2) AD積層体と同じ基材を評価。なお、全光線透過率およびHAZEはカタログ値である。

表2 AD積層体の性能評価

5 まとめ

「コンボセラン」シリーズを代表とする当社の有機・無機ハイブリッド材料は、AD法によるセラミックコーティングのアンカー剤として適応可能であることが確認された。ハードコート剤には今後も更なる高機能化、高性能化および高意匠化が求められることは必須である。とりわけ高硬度化については有機系では限界があることから、その打開策の一つとしてAD法によるセラミックコーティング技術が有効であることは間違いない。しかしながら現段階では、AD法で作製したプラスチック上のセラミック膜の密度は無機基材上に比較して未だ低く、積層体としての硬度および透明性も十分とは言いがたい。今後も更なる検討を進め、社内外の協力を通じて技術の確立・発展に貢献していく。