

名古屋工業大学博士論文

甲第216号(課程修了による)

平成10年3月24日授与

博 士 論 文

ゾルゲル法による機能性アモルファス
薄膜の作製と応用

1 9 9 8 年

牧 田 研 介

目次

第 1 章	緒論	1
	参考文献	6
第 2 章	リン酸を含むアモルファス酸化物薄膜の合成と電気的特性	9
第 1 節	はじめに	9
	参考文献	11
第 2 節	アモルファスリン酸チタニウム薄膜の応用と電気的特性	12
1	緒言	12
2	実験方法	13
2. 1	試料の作製方法	13
2. 2	薄膜の表面抵抗率の測定	13
2. 3	薄膜の体積抵抗率の測定	13
3	結果および考察	16
3. 1	成膜性	16
3. 2. 1	感湿特性の組成依存性	18
3. 2. 2	ゾル調製時の水の添加量の影響	20
3. 2. 3	膜の体積抵抗	22
3. 2. 4	感湿特性と水の関係	24
4	結論	27
5	参考文献	27
第 3 節	P_2O_5 を含む 2 成分系アモルファス薄膜の合成と プロトン導電性	29
1	緒言	29
2	実験方法	30
2. 1	試料の作製	30
2. 2	薄膜の表面抵抗率の測定	31
2. 3	薄膜の導電率の測定	31
2. 4	薄膜の赤外分光特性の測定	32
3	結果および考察	33
3. 1	薄膜の組成と感湿特性	33
3. 2	$P_2O_5-SiO_2$ 系薄膜の出発原料と感湿特性	35
3. 3	薄膜の導電率	37
3. 4	薄膜の赤外分光特性と熱分析結果	39
3. 5	溶液の重合度と導電率	45
4	結論	48
5	参考文献	49

第3章	表面形状制御による薄膜の高機能化	51
第1節	はじめに	51
	参考文献	52
第2節	シリカ薄膜の表面形状制御法と低反射ガラスへの応用	53
1	緒言	53
2	実験方法	54
3	結果および考察	56
3.1	ゾルAとゾルBの混合比と薄膜の表面形状	56
3.2	希釈溶媒と微細孔の径との関係	58
3.3	成膜環境と微細孔径の関係	59
3.4	溶液の経時変化と屈折率の関係	60
3.5	微細孔の径と屈折率の関係	61
3.6	種々の表面形状発現のメカニズム	64
3.7	単層低反射膜の作製	66
4	結論	68
5	参考文献	68
第3節	SiO ₂ 薄膜の表面形状制御と撥水処理ガラスへの応用	70
1	緒言	70
2	実験方法	70
2.1	シリカ薄膜の作製	70
2.2	薄膜の表面形状の観察	71
2.3	撥水処理ガラスの作製と耐久性の評価	72
3	結果および考察	72
3.1	rと膜の表面形状の関係	72
3.2	成膜雰囲気相対湿度と凹凸表面形状の関係	77
3.3	凹凸形状シリカ薄膜の表面粗さ	77
3.4	シリカ膜の撥水処理ガラスへの応用	80
3.5	撥水処理ガラスの耐久性	81
	(1) 耐摩耗性	81
	(2) 耐光性	82
4	結論	85
5	参考文献	86
第4章	総括	87
	参考文献	90
	謝辞	91
	著者発表の論文リスト	92
	学位申請に用いた論文	92
	その他(参考文献)	94

第1章 緒論

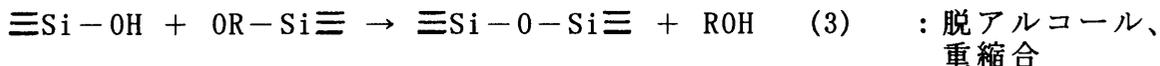
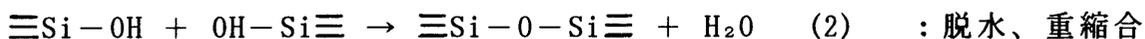
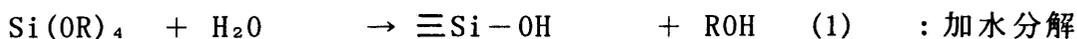
金属有機化合物あるいは金属無機化合物の溶液を出発原料としてガラスやセラミックスを作製することができるゾルゲル法は、気相合成法や超急冷法とならぶニューガラスなど機能性材料の新しい合成法として、近年非常に注目を浴びている^{1)~4)}。このゾルゲル法は、金属アルコキシドなどの金属酸化物前駆体化合物を含む溶液を加水分解・重縮合反応させて液体のゾルから固体のゲルへと変化させ、さらに比較的低温の加熱を行って酸化物を得る方法であり、出発原料が溶液であり蒸留などによって純度を高めた出発原料を分子レベルで混合できるため、均質で純度の高い酸化物を得ることができる。ゲルを酸化物にする際の加熱に高い温度を必要としないため、ゾルゲル法は低温合成法とも呼ばれ、条件をよく選べばガラスを熔融法に較べてはるかに低い温度で合成し、セラミックスを従来の粉末原料を用いる方法に較べてはるかに低い温度で焼結・緻密化することができるという優れた特徴を持っており、実際すでにガラスやセラミックスのファイバーあるいは各種の機能性粉末や薄膜の製造に利用されはじめている⁵⁾。

これらの中でも、機能性薄膜の合成は最も実用性の高い応用分野の1つであり、これまでに、低反射ガラス、熱線反射ガラス、車両用防眩ミラー、車両用ヘッドアップディスプレイ用コンバイナー^{6)~8)}、装飾ガラス、干渉フィルター、紫外線遮蔽ガラス⁹⁾、車両用撥水ガラス^{10)~12)}、あるいはガラス基板に透明導電膜を形成する際のアルカリ溶出防止用膜などとして幅広く実用化されており、このゾルゲルコーティング技術は、スプレー焼き付け、CVDなどの熱分解成膜法、化学鍍金成膜法、真空蒸着やスパッタリングなどの真空成膜法などと並ぶ新しい成膜方法として、工業分野で徐々に定着しつつある。

現在一般的に行われているゾルゲル法の研究では、ほとんどの場合金属アルコキシドを出発原料としている。金属アルコキシドは、中心となる金属原子と、この金属原子と酸素を介して結合しているアルキル基とから構成されているが、金

属原子とアルキル基の種類によって、加水分解に対する反応性が大きく異なり、Ti、Zr、Alなど大部分の金属アルコキシドは、水との反応性が著しく高く、水と接触することによって急速に加水分解・脱水縮合反応を起こして含水酸化物の粉末になってしまう。これらの金属アルコキシドの中で、Siのアルコキシドは例外的にこの反応速度が遅く、均一で透明なバルク、薄膜、繊維などを得やすいためこれまで特に盛んに研究され数々の報告がなされている^{1)、13)}。

金属アルコキシドを加水分解・脱水縮合させてガラスやセラミックスを得るために、通常は加水分解用の水と共通溶媒のアルコールなどの有機溶媒を含む溶液に、酸などの触媒を添加して反応を進ませることが必要である。この一連の反応は一般に以下の式（例としてSiアルコキシドの場合を示す）で表すことができる。



式(2)、(3)から、溶液反応の段階ですでにガラスの網目を形成するために必要なシロキサン結合 ($\cdots\text{Si-O-Si}\cdots$) ができていることが確認できる。すなわち、ゾルゲル法では、ガラスやセラミックスを作製する過程で、その骨格となる構造と水や溶媒とが共存する反応段階があり、このことがゾルゲル法による材料合成を大きく特徴づけている。

この骨格となる構造と水や溶媒とが共存するということは、材料合成においては一般的にはディメリットと考えられる。すなわち高温で焼成して最終目標の均質性の高い酸化物とするためには、これらの水や有機物を系外に全て排出する必要がある、これが上手く行われないと、得られた酸化物材料中に、水や有機溶媒

あるいは原料の金属アルコキシドの蒸発や燃焼に起因した気泡や細孔が残りやすかったり、あるいはカーボンが残ったりするなど、均質性や純度の低下などの不具合が起きやすい。特にバルク体の作製においてはこれらの影響が大きく、場合によっては得られた材料が破壊したり特性が変化するなど深刻な影響を与える。このため、これまでに、ゾルゲル法で作製したゲル体を1000℃付近まで焼成して均質なガラスやセラミックスとするために、いかに内部に不純物や細孔を残さずに緻密化するかということについて非常に多くの提案がなされ現在も研究が続けられている^{14)~22)}。

しかしながら、考え方を換えれば、前述の材料合成において骨格となる構造と水や溶媒とが共存する段階があるということは、ゾルゲル法による材料合成の可能性を大きく広げるメリットになり、反応過程を上手く制御すれば、前述のデメリットを逆にメリットに変えた新規な機能性材料を開発できる可能性がある。すなわち、具体的には、現在ゾルゲル法による材料開発において大きく注目をされ精力的な研究がされ始めている無機骨格に有機物を導入したいわゆる有機無機ハイブリッド材料であり^{23)~33)}、また構造中に大量の水を残した超プロトン導電性材料であり^{34)・35)}、さらにガラス網目相と水あるいは溶媒相との分相を利用した多孔質材料^{36)~43)}などである。

本研究では、このようなゾルゲル法による新しい材料開発の考えに基づき、特にガラスの表面に新しい機能を付与するための薄膜の合成について検討した。

すなわち、構造中に水を積極的に含ませたプロトン導電性薄膜の合成として、アモルファスリン酸チタニウム薄膜を作製して電気的特性を調べ、リン酸を多く含む系では薄膜中に分子状の水が取り込まれてプロトン導電性が上がることを確認した(第2章第2節)。またこれらのリン酸を含む2成分系のアモルファス薄膜において、プロトン導電性を高めるための最適組成や出発原料を調べ、得られた結果からプロトン導電性が発現するメカニズムを明らかにした(第2章第3節)。

さらに、ガラス網目相と溶媒相との分相を利用した新規な薄膜の合成として、4官能の金属アルコキシドと3官能の金属アルコキシドとからなるゾル溶液で成膜する新しい成膜技術によって、薄膜の表面形状および構造が制御できることを

見出し、この方法を使ってシリカ多孔質薄膜を作製し、この薄膜が優れた低反射特性を示すことを明らかにした（第3章第2節）、また同様の成膜法を利用して薄膜の表面morphologyが制御できることを見出し、シリカ薄膜の比表面積を上げることによって耐久性に優れた撥水処理ガラスが得られることを明らかにした（第3章第3節）。特にこの後者の新しい考えに基づく撥水処理ガラスは、これまでにない優れた耐久性能を発現できることから、実際の商品化が完了し、既にH8年5月から量産車に採用されており、現在（H9年末）幅広く市場に出回っている。

各章の内容は、以下のとおりである。

第1章 緒論

本研究の背景および目的を明確にし、ならびに各章各節の内容について述べた。

第2章 リン酸を含むアモルファス酸化物薄膜の合成と電気的特性

P_2O_5 の部分加水分解物、 $PO [OCH(CH_3)_2]_{3-x}OH_x$ とチタンテトライソプロポキシド、 $Ti(OC_3H_7)_4$ とを出発原料として、組成比の異なる $P_2O_5-TiO_2$ 酸化物薄膜を作製し、組成比（mol比） P_2O_5/TiO_2 が $7/3 \sim 1/9$ でソーダライムガラス基板上に均質で透明な薄膜が得られ、最も感湿特性に優れた $7/3$ の膜では、 $50 \sim 90\%$ RHの湿度変化に対し、表面抵抗率が $30^\circ C$ で約2ケタ、 $50^\circ C$ で約3ケタ変化すること、および 90% RHの高湿度中に長時間保持して加湿処理すると、表面抵抗率がさらに $1/2 \sim 1$ ケタ低下することを確認した。また加湿処理した膜の体積抵抗率は、処理前の約 $1/3$ に低下することが分かった。FT-IR測定の結果から、加湿処理による抵抗率の低下は、 3250 cm^{-1} の吸収に対応する分子状の水が構造中に取り込まれることによって、プロトン導電性が上がるためであることがわかった（第2章第2節）。

また、Pの出発原料として、 P_2O_5 の部分加水分解物： $PO [OCH(CH_3)_2]_{3-x}OH_x$ 、トリメチルフォスファート： $PO(OC_3H_7)_3$ 、オルトリン酸： H_3PO_4 を用いて作製した $P_2O_5-TiO_2$ 系と $P_2O_5-SiO_2$ 系の2種類の酸化物薄膜について、薄膜の感湿特性と導電率を調べ、構造中に同量の P_2O_5 を含む組成では、 $P_2O_5-TiO_2$ 系よりも $P_2O_5-SiO_2$

の薄膜では、Pの出発原料としてオルトリン酸： H_3PO_4 を用いた膜で最も高い感湿特性が得られることを確認した。また薄膜の導電率も同じ傾向を示しており、Pの出発原料として H_3PO_4 を用いた $1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{SiO}_2$ 薄膜では 25°C 、 $50\% \text{RH}$ の雰囲気中で導電率が $10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、 P_2O_5 の含有量が少ないにも関わらず高い値を示すことが分かった。さらにPの出発原料として、 $\text{PO}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-x}\text{OH}_x$ と H_3PO_4 を用いて作製した $1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{SiO}_2$ 薄膜のうち、高い導電率が得られた薄膜には 1300cm^{-1} 付近に $\text{P}=\text{O}$ の二重結合の吸収が認められた。この結果から、これらの薄膜で高い導電率が得られたのは、 $\text{P}=\text{O}$ の二重結合性が強くなることによって、プロトンの水素結合性が強くなって移動度が上がり⁴⁴⁾、このためプロトン伝導性が高くなるためであることがわかった（第2章第3節）。

第3章 表面形状制御による薄膜の高機能化

4官能のテトラエトキシシラン（TEOS）： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を出発原料としたポリスチレン換算の重量平均分子量が $30000 \sim 50000$ のゾルAと、3官能のメチルトリエトキシシラン（MTES）： $\text{CH}_3\text{Si}((\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$ を出発原料とした重量平均分子量が $2000 \sim 4000$ のゾルBとを混合して調製した溶液でシリカ薄膜を作製し、ゾルAに対するゾルBの混合モル比 r （＝ゾルB／ゾルA）によって膜の表面形状や構造が変化し、 $r < 2.5$ で平滑、 $2.5 < r \leq 5$ で微細孔状、 $5 < r \leq 7.5$ で凹凸状、 $7.5 < r \leq 13$ で凸状、 $13 < r$ で平滑な膜となることを新たに見出した。この薄膜の表面形状が変化する理由は、ゾルBに比べてゾルAが加水分解を受け易いことに起因しており、薄膜中で溶媒相と網目相との分相が起こっているためであることを示唆した。

これらの薄膜のうち、 $2.5 < r \leq 5$ で得られる微細孔状の表面形状をもつ膜は、溶媒の種類や成膜時の雰囲気湿度などの成膜条件と焼成温度を制御するだけで、従来のように酸エッチングなどの複雑な工程を経ることなく屈折率がコントロールでき、屈折率（ n ）が 1.52 のソーダライムガラスの単層無反射膜の理論値である $n = 1.23$ のものが得られることを見いだした、また、実際にこの薄膜をソーダライムガラス基板の両面に形成すると、可視光反射率が 0.2% で反射色調の刺激純度が低いニュートラル色の低反射ガラスが得られることを確認した（第

3章第2節)。

さらに、 $5 \leq r < 7.5$ で得られる凹凸形状の大きさ (R a 値) は、成膜時の雰囲気相対湿度によって制御できることを確認し、この凹凸形状を持つシリカ薄膜上に、フルオロアルキルアルコキシシランの加水分解物を塗布し乾燥して作製した撥水処理ガラスは、高い耐摩耗性と耐光性 (耐UV性) を示し、これらの耐久性は、R a 値に大きく依存することを見いだした (第3章第3節)。

第4章

本研究の主要な成果を述べた。

参考文献

- 1) 作花 済夫、”ゾルゲル法の科学”、アグネ承風社 (1988)
- 2) 山根 正之編、”ゾルゲル法の技術的課題とその対策”、アイピーシー (1990)
- 3) 山根 正之監修、”ゾルゲル法の現状と展望”、技術サービス懇談会 (1992)
- 4) 作花 済夫、平成8年度新素材技術部調査報告書”21世紀のゾルーゲル材料合成法” (社)新化学発展協会 (1997)
- 5) 牧田 研介、NEW GLASS, Vol. 8, No. 3 (1993)
- 6) A. Hattori, K. Makita, S. Okabayashi, Proceedngs of The International Society for Optical Engineering by Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, SanDiego (1989), Vol.1168, 272-282
- 7) 牧田 研介、NEW GLASS Vol. 5, No. 2, (1990)
- 8) K. Makita, Proceedings of First International Conference of Sol-Gel Processing, Saarbruken (1993)
- 9) 特開平4-312880
- 10) 牧田 研介、ニューセラミックス, No. 8, 33-37 (1996)

- 11) 甲斐康朗、菅原聡子、湯浅章、赤松佳則、(社)自動車技術会学術講演会前刷集、
961 (1996)
- 12) 特開平5-213633
- 13) 神谷寛一、横尾俊信、表面、24卷、131-142 (1986)
- 14) J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, J. Mat. Sci., 17, 3371-3379 (1982)
- 15) E. M. Rabinovich, D. W. Johnson, J. B. Macchesney, E. M. Vogel, J. Non-Cryst.
Solids, 47, 435-439 (1982)
- 16) G. W. Scherer, J. C. Loung, J. Non-Cryst. Solids, 63, 163-172 (1984)
- 17) M. Toki, S. Miyashita, T. Takeuchi, S. Kanbe, A. Kochi, J. Non-Cryst. Solids,
100 (1988) 479-482
- 18) M. Yamane, S. Okano., 窯業協会学術論文誌, 87, 434-438 (1979)
- 19) K. Susa, I. Mastuyama, S. Satoh, T. Suganuma, Electronics. Lett. 18, 449-
450 (1982)
- 20) S. Wallance, L. L. Hench, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 32, 47-52 (1984)
- 21) 足立龍彦、作花濟夫、岡田正夫、窯業協会学術論文誌, 95, 970-975 (1987)
- 22) S. Sakka, H. Kozuka, '87 International Symposium & Exhibition on Science
and Technology of Sintering, Tokyo, Nov. 4-6 (1987)
- 23) H. Schmidt, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 32, 327-335 (1984)
- 24) H. Schmidt, B. Seiferling, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73, 739-750 (1986)
- 25) Chia-Yen Li, J. Y. Tseng, KI. Morita, C. Lechner, Yi Hu, J. D. Mackenzie,
SPIE Vol. 1758, Sol-Gel Optics 11, 410-419 (1992)
- 26) E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73, 809-814 (1986)
- 27) L. C. Klein, B. Abramoff, Polym. Prepr. 32, 519 (1991)
- 28) D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, J. Phys. Chem. 88, 5956-5959 (1984)
- 29) R. Reisfeld, Sol-Gel Science and Technology, ed. M. A. Aegerter,
M. Jafelici, D. F. Souza, E. D. Zanotto, World Scientific Pub. Co.,
Shingapore, 323-345 (1989)
- 30) A. Makishima, K. Morita, H. Inoue, M. Uo, T. Ayakawa, M. Ikemoto, K. Horie,

- T. Tani, Y. Sakakibara, SPIE Vol. 1758, Sol-Gel Optics II, 492-498 (1992)
- 31) L. Spanhel, H. Schdmit, A. Uhrig, C. Klingshirn, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 272 53 (1992)
- 32) L. Spanhel, E. Arpac, H. Schdmit, J. Non-Cryst. Solids, 147 & 148, 657-662 (1992)
- 33) R. Kasemann, H. Schdmit, S. Bruck, Bol. Sol. Esp. Ceram. Vid, 31-C7, 75 (1992)
- 34) Y. Abe, G. Li, M. Nogami, T. Kasuga, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 1 January, 144-147 (1996)
- 35) G. Li, M. Nogami, Y. Abe, Solid State Ionics, 83, 209-214 (1996)
- 36) K. Nakanishi, N. Soga, J. Am. Ceram. Soc., 74, 2518-2530 (1991)
- 37) H. Kaji, K. Nakanishi, N. Soga, Proceedings of the International Conference on Science and Technology of New Glasses, eds. S. Sakka and N. Soga, 93-98 (1991)
- 38) K. Nakanishi, N. Soga, J. Non-Crust. Solids, 139, 1-13 (1992)
- 39) K. Nakanishi, N. Soga, J. Non-Crust. Solids, 139, 14-24 (1992)
- 40) K. Nakanishi, N. Soga, J. Non-Crust. Solids, 142, 36-44 (1992)
- 41) K. Nakanishi, N. Soga, J. Non-Crust. Solids, 142, 45-54 (1992)
- 42) K. Nakanishi, N. Soga, H. Matsuoka, N. Ise, J. Am. Ceram. Soc., 75, 971-975, (1992)
- 43) H. Kaji, K. Nakanishi, N. Soga, J. Sol-Gel Sci. Technol., 1, 35-46 (1993)
- 44) Y. Abe, H. Hosono, Y. Ohota and L. L. Hench, Phys. Rev. B38 (14) 10166-10169 (1988)

第2章 リン酸を含むアモルファス酸化物薄膜の 合成と電気的特性

第1節 はじめに

ガラスの電気伝導に関してこれまでに非常に多くの研究がされているが、そのほとんどがアルカリイオンによるイオン伝導と電子伝導に関するものであり、プロトン伝導に関しては極めて少ない。結晶のプロトン伝導に関しては、常温付近で高いプロトン導電性を示すものとして、モリブド酸、 $\text{H}_2\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ や、高温で有効なペロブスカイト型酸化物固溶体^{2), 3)} などが知られているが、化学的安定性や成形性などに問題があり、高プロトン伝導性材料として利用されるには至っていない。従って、ガラスを素材としてプロトン導電体が創製できれば、薄膜化や大面積化が可能で、かつ性状が安定しているため、水素電池、酸-水素燃料電池、水素センサー、湿度センサーなどクリーンエネルギーをはじめとした様々な分野で幅広い応用できるものと考えられるが、これまでこのような試みはあまりなされていない。

プロトン伝導に関しては、過去に、プロトンはイオン半径が小さいのでフィールドストレングスが大きいガラス中では移動が困難と考えられること、あるいはO-H間の結合が非常に強いことなどを理由として、ガラス中ではプロトンは電荷担体にならないと考えられていた時期があった⁴⁾。

これに対し、並河らはアルカリを含まないBaO-P₂O₅系ガラス⁵⁾が高い電気伝導を示すことを見だし、プロトン伝導の可能性を初めて示した。さらに阿部らによって、アルカリを含まないリン酸塩ガラス中では、強く水素結合したプロトンは、水素結合していないプロトンに比べて高い移動度を示すことが初めて明らかになり^{6) ~ 10)}、またこのプロトン電導度は、ガラス構造中のプロトン濃度と水素結合の強さによって決まることが確認されており¹¹⁾、現在では「ガラス中でプロトンは動かない (immobile)」という考えはすでに否定されていると考えて良い。

前述のプロトン伝導の研究結果を基に、透明で性状の安定した高プロトン伝導性ガラス材料を開発するためのアプローチの一つとして、ガラス中に多量の水やOH基を導入する方法が考えられる。金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を利用するゾルゲル法はこの目的を達成するための優れた方法の一つであり、実際すでに、ゾルゲル法で作製された $P_2O_5-ZrO_2$ や $P_2O_5-TiO_2$ 系のバルクゲル体が、室温付近で極めて高いプロトン導電性（超プロトン導電性）を示すことが報告されている^{12), 13)}。

本研究ではこれらの知見を基に、まずゾルゲル法で $P_2O_5-TiO_2$ 酸化物薄膜を作製し、湿度を変化させながら複素インピーダンス法で電気抵抗を測定してその感湿特性を調べて、湿度センサーなどへの応用の可能性を検討した。また電導メカニズムを明らかにするため、電導度と水との関係について調べた。この結果、リン酸を多く含む $7P_2O_5 \cdot 3TiO_2$ 薄膜は、50～90%RHの湿度変化に対し表面抵抗率が30℃で約2ケタ、50℃で約3ケタ変化し、また薄膜の体積抵抗率は高湿度域では低湿度の場合の約1/3に低下することを確認した。またFT-IR測定の結果から、この高湿度域での抵抗率の低下は、 3250 cm^{-1} の吸収に対応する分子状の水が構造中に取り込まれることによって、プロトン導電性が上がるためであることを確認した。この結果を第2節で述べる。

さらに、ゾルゲル法で P_2O_5 を含む2成分系のガラス薄膜を作製する場合に、より高いプロトン導電性を得るために最適な膜組成、およびPの出発原料について調べ、高プロトン導電性薄膜を作製するためには、薄膜の組成を $P_2O_5-SiO_2$ 系として、かつよく加水分解・重縮合したコーティング溶液で成膜すると良いことがわかった。この結果を第3節で述べる。

参考文献

- 1) O. Nakamura, T. Komada, I. Ogino, and Y. Miyake, Chem. Lett. 17 (1979)
- 2) 並河洋、浅原慶之、窯業協会誌、74, 205 (1965)
- 3) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, and M. Maeda, Solid State Ionics, 3/4, 359 (1981)
- 4) H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, and K. Ogaki, J. Electrochem. Soc., 135, 529 (1988)
- 5) F. M. Ernsberger, Phys. Chem. Glasses, 21, 146 (1980)
- 6) Y. Abe, H. Shimakawa and L. L. Hench, J. Non-Cryst. Solids 51 (3) 357-365 (1982)
- 7) Y. Abe, H. Hosono, Y. Ohta and L. L. Hench, Phys. Rev. B38 (14) 10166-10169 (1988)
- 8) Y. Abe, H. Hosono, T. Kamae, K. Kawashima, XIth Intern. Conf. Phosphorous Chemistry (1989, Tallin) Phosphorous, Sulfer and Silicon, 51/52, 113-116 (1990)
- 9) M. Kotama, K. Nakanishi, H. Hosono, Y. Abe and L. L. Hench, J. Electrochem. Soc. 138 (10) 2928-2930 (1991)
- 10) Y. Abe, H. Hosono, W. H. Lee and T. Kasuga, Phys. Rev. B48 (21) 15621-15625 (1993)
- 11) Y. Abe and D. E. Clark, J. Mater. Sci. Lett., 9 244-245 (1990)
- 12) Y. Abe, G. Li, M. Nogami, T. Kasuga and L. L. Hech, J. Electrochem. Soc., 143, 144-147 (1996)
- 13) G. Li, M. Nogami and Y. Abe, Solid State Ionics, 83, 209-214 (1996)

第2節 アモルファスリン酸チタニウム薄膜の 合成と電気的特性

1. 緒言

構造中に水を含んだリン酸塩の結晶は、高いプロトン導電性を示すことが知られている^{1)・2)}。多量の水をガラスの構造中に含有させることができ、かつ機械的、化学的に安定であれば、高伝導体材料として幅広い応用が考えられ、さらに薄膜化できれば湿度センサーや固体電解質膜など様々な応用が期待できる。

一般に熔融法で得たガラス中にはプロトンはOH基として存在するが、これらのプロトンは電荷のキャリアーとしては働かないと報告³⁾されたこともある。しかしすでに阿部らによって⁴⁾、アルカリを含まないリン酸塩ガラス中では、強く水素結合したプロトンは、水素結合していないプロトンに比べ高い移動度を示すことを明らかにされ⁴⁾、さらにこのプロトン電導度は、ガラス構造中のプロトン濃度と水素結合の強さによって決まることが示されている⁵⁾。

また、構造中に多量のOH基と分子状の水を導入できる可能性があるゾルゲル法でP₂O₅-ZrO₂およびP₂O₅-TiO₂組成のバルクゲル体を作製し、電気伝導度が室温付近で10⁻² S・cmと非常に高いプロトン導電性、いわゆる超プロトン導電性を示すことが報告されている^{6)・7)}。

本研究ではこれらの知見の基に、ゾルゲル法でP₂O₅-TiO₂酸化物薄膜を作製し、湿度を変化させながら複素インピーダンス法で電気抵抗を測定してその感湿特性を調べることによって、湿度センサーなどへの応用の可能性を検討した。

また電導メカニズムを明らかにするため、電導度と水との関係について調べた。

2. 実験方法

2. 1 試料の作製方法

五酸化二リン、 P_2O_5 を約1.2倍molのイソプロピルアルコール、 $CH(CH_3)_2OH$ に溶かし、約90℃で還流して調製したリンの部分加水分解物 $P(O[OCH(CH_3)_2])_{3-x}OH_x$ と、チタンテトライソプロポキシド、 $Ti(OCH_2CH_2)_4$ とを混合し、0.15N-HCl水溶液を加えて室温で1h以上攪拌して加水分解した。HCl水溶液の添加量は、コーティング溶液中の水分量と得られる膜の感湿特性との関係を調べるため、溶質に対して2、4、8倍mol加えた。コーティング溶液の調合フローを図2.1に示す。

成膜は、酸化セリウムで研磨し念入りに水洗した清浄なソーダライムガラス基板（片面をマスキングテープで覆った）を溶液中に浸漬し、4.0mm/sで引き上げて行った。ゲル膜は60℃の乾燥機中で24h以上乾燥させた後、450℃のマッフ炉中で5h焼成して酸化物膜とした。

2. 2 薄膜の表面抵抗率の測定

膜面に形状係数が既知（電極長さ：8.16cm、電極間距離：0.04cm）の楕形電極をAu蒸着で形成し、この電極の両端にCu線をAgペーストで貼り付けてリードをとった。このサンプルを恒温恒湿槽に入れ、一定の温度で湿度を変化させながら複素インピーダンス法で実効抵抗を測定して感湿特性を調べた。実効抵抗は、LCRメーター（YHP製4276A LCZ）で周波数を100Hz～20kHzまで変化させ、得られたインピーダンス(Z)の複素平面上の軌跡の変化（Cole-Coleプロット）から、位相角 $\theta = 0$ の値をコンピューターシミュレーションで近似演算して求めた。表面抵抗率は、得られた実効抵抗を形状係数で換算して求めた。

2. 3 薄膜の体積抵抗率の測定

表面抵抗率（シート抵抗）が8～10 Ω/\square のネサ膜(SnO_2)付き基板の一部に、2.1で示した水の添加量が溶質に対して2倍molの溶液で、 P_2O_5/TiO_2 の組成比（mol比）が7/3の膜を作製した。この際膜厚の厚い薄膜を得るために、成膜と450℃焼成を4回繰り返し、最終的に460nmの膜厚を得た（SLOAN社製

Dektak II で測定) . この膜上に、Agペーストを塗布して電極面積が 0.23 cm^2 の円形の主電極を設け、さらに周辺にAgペーストで保護電極を設けた。これらの電極と対抗電極のネサ膜上にCu線でリードを取り測定サンプルとした。このサンプルを、2.2と同様に恒温恒湿槽に入れ、 30°C 、 $90\% \text{ RH}$ の高湿度中に約8 h 保持した場合の、高湿度処理前後の体積抵抗の変化を調べた (30°C 、 $50\% \text{ RH}$ で測定) . タケダ理研工業製Programable DC Standard TR-6120で主電極と対抗電極間に 0.05 V の電圧を印加し、KEITHLEY社製 485 Autoranging Picoammeter で直流電流を測定し、この値から体積抵抗率を求めた。

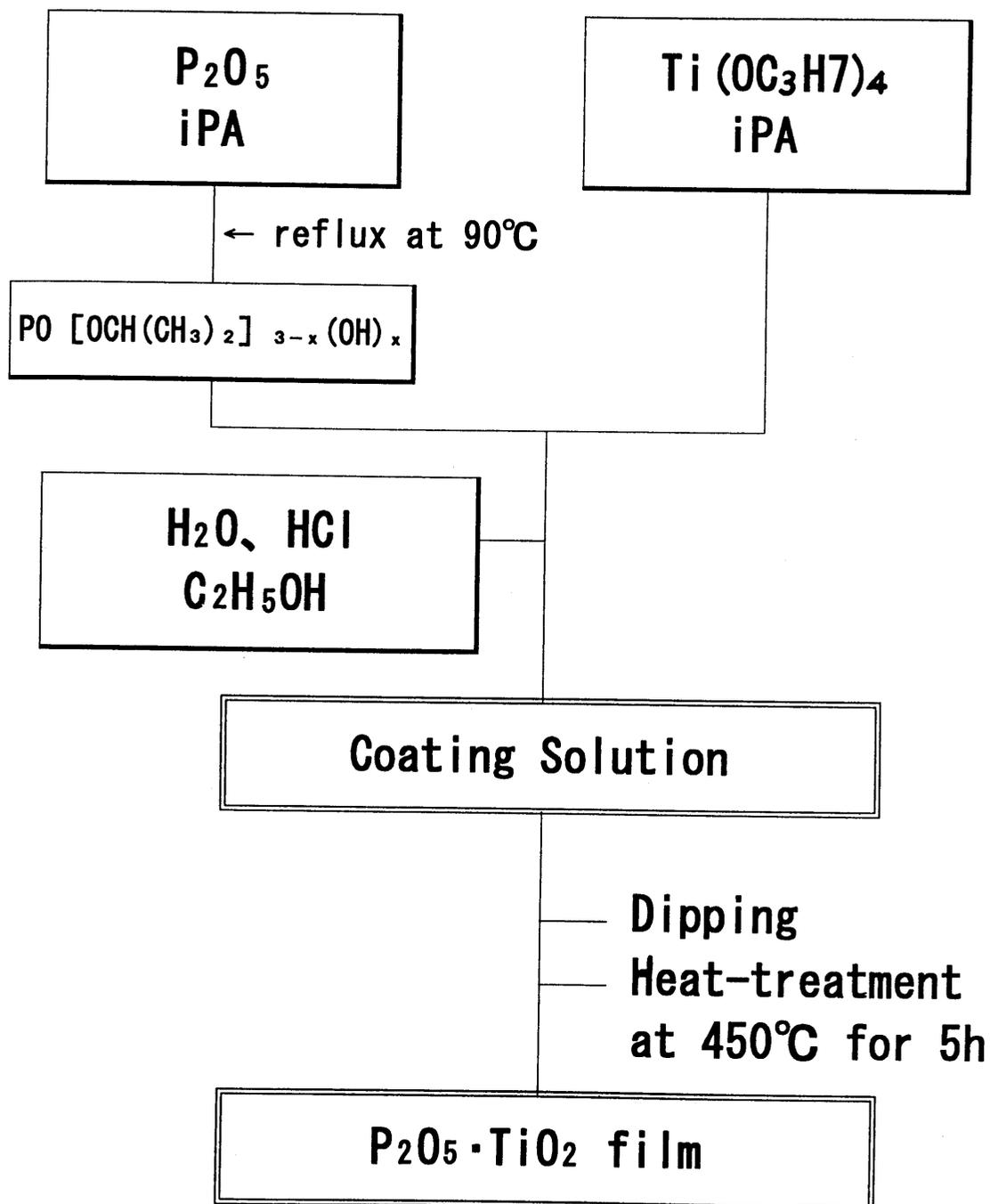
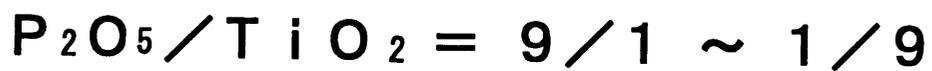


Fig. 2.1 Schematic of the film preparation procedure

3. 結果および考察

3. 1 成膜性

組成比 (mol比) が 9/1 ~ 1/9 の全ての組成で均質透明なコーティング溶液が得られた。しかし、9/1、8/2 組成の溶液で成膜したゲル膜は、乾燥過程で急激に吸湿し膜はじきや白濁を生じた。これに対し 7/3 ~ 1/9 の組成では均質で透明なゲル膜が得られ、450℃焼成後に均質で透明な酸化物膜となった。得られた膜の膜厚は、100 ~ 150 nmであった。

3. 2 熱分析

均質で透明な膜が得られた組成のうち、Pの含有量が最も多い7/3のゲルの、熱分析結果 (昇温速度 5℃/minで測定) を図2.2に示す。60℃付近にアルコールの蒸発による吸熱ピークと、180℃付近にアルコールの燃焼による発熱ピークが認められる。また220℃付近の強い吸熱ピークは、リン酸トリエチル、 $\text{PO}[\text{OC}_2\text{H}_5]_3$ などのPのアルコキシドを出発原料として作製した同一組成のゲルでは認められず、リンの部分加水分解物 $\text{PO}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-x}\text{OH}_x$ を使用した場合に特徴的に認められる。

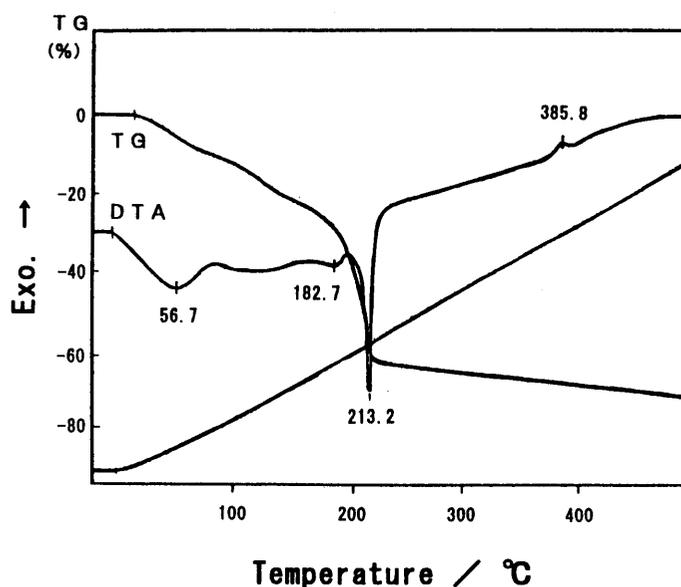


Fig. 2.2 TG-DTA curves of 7P₂O₅ · 3TiO₂ gel

図 2.3 に、ゲル膜を 150、250、350、450℃ でそれぞれ加熱した場合の赤外分光特性を示す。150℃ で加熱したゲル膜中にはまだ多量のアルコールが残留しており (600~700 cm^{-1})、また P-OH による吸収が 900 cm^{-1} 付近に認められる。これに対し、250℃ 以上に加熱した膜ではこれらの吸収がほぼ消滅し、代わりに 900~1000 cm^{-1} に P-O-P もしくは P-O-Ti とと思われる吸収が発現している。Livage ら⁸⁾ は、 P_2O_5 をアルコール中で還流して得た P の加水分解物を出発原料とした場合は、正リン酸やリンのエステルを出発原料にした場合に比べて縮合が進みやすいという報告をしており、上記の結果はこれと一致しており、220℃ 付近に認められる大きな吸熱ピークは脱水縮合に伴う水の脱離によるものと思われる⁹⁾。また DTA の結果から、ほぼ 450℃ で燃焼が完了し酸化物膜になることがわかる。

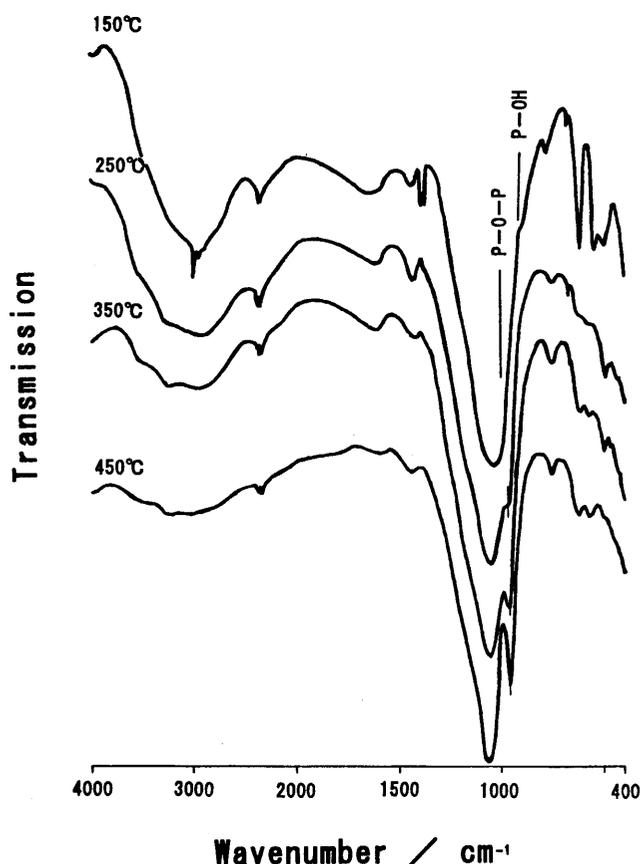


Fig. 2.2 IR spectrum of $7\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{TiO}_2$ film as a function of the heat treatment temperature

3. 2. 1 感湿特性の組成依存性

均質で透明な膜が得られたもののうち、組成比が7/3と4/6の膜の30℃における感湿特性を図2.4に示す。横軸は相対湿度、縦軸は電極長さや電極間距離で換算した表面抵抗率を表しており、図には基板に用いたソーダライムガラスの値も示した。また縦軸（右側軸）には、膜厚から換算した7/3の膜の電気伝導度を参考として示した。

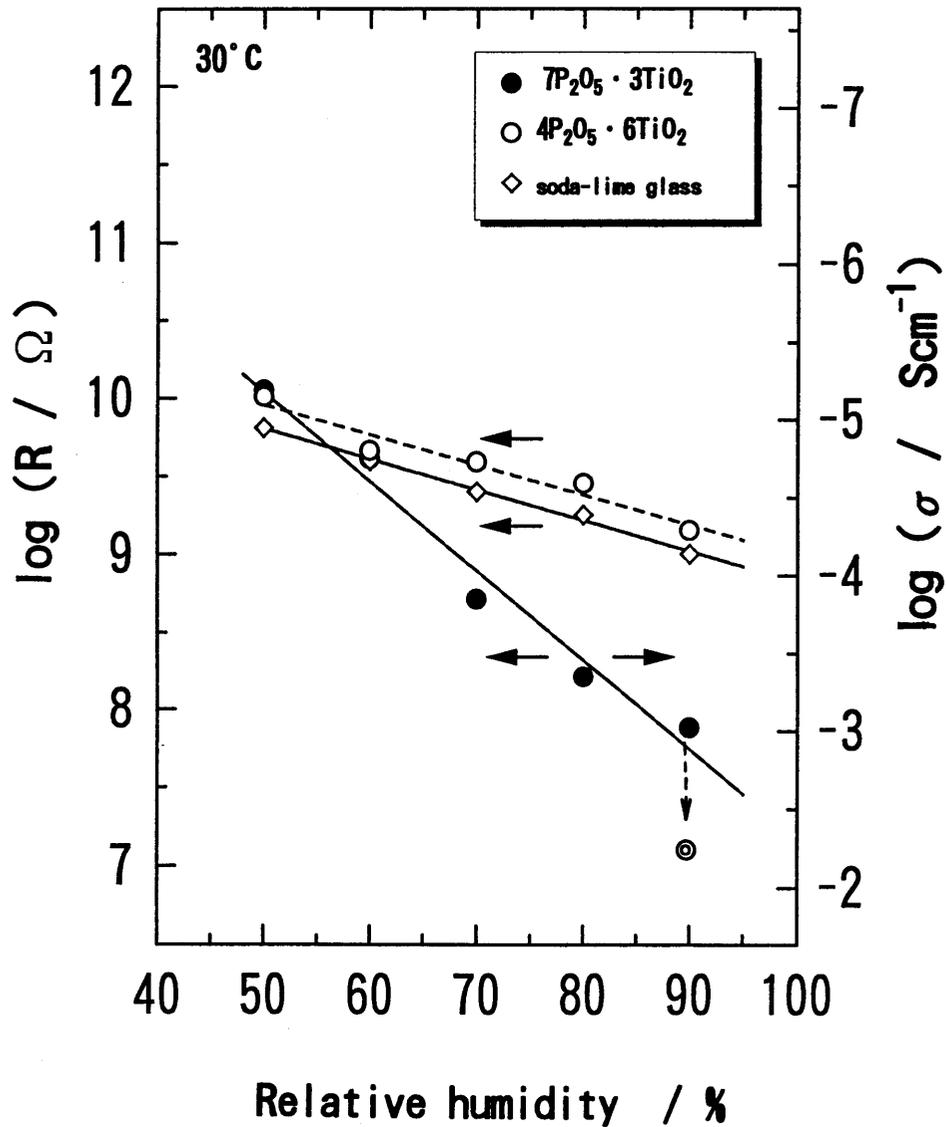


Fig. 2.4 Relation between the surface resistivity and the relative humidity of the films at 30°C

○4P₂O₅ · 6TiO₂, ●7P₂O₅ · 3TiO₂, ◇soda-lime glass,
 ◎7P₂O₅ · 3TiO₂ kept at 30°C 90%RH for 2.5h

4/6の膜では、50～90%RHの湿度変化に対して、表面抵抗率（シート抵抗）が102M Ω /□から18M Ω /□と約1ケタ変化した。この変化はソーダライムガラスの結果とほぼ同一であり、4/6の膜では、表面抵抗率の変化は単に表面の吸着水量の変化のみに起因していることがわかる¹⁰⁾。これに対し7/3の膜では、同じ50～90%RHの湿度変化に対して、134M Ω /□から0.95M Ω /□と2ケタ以上大きく変化した。7/3の膜の膜厚（138nm）から換算した電気伝導度は、例えば70%RHの場合 $2.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、90%RHではおよそ $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、4/6の膜の70%RHの値（ $1.8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）のそれぞれ10倍および100倍の高い値となった。

また7/3の膜を90%RHで2.5h保持すると、表面抵抗率は0.15M Ω /□まで低下した。すなわち高湿度中に保持したことによって、膜の構造中に水が取り込まれたことが考えられる。

図2.5には、7/3の膜の50℃における感湿特性を示す。図には、相対湿度を50%RHから90%RH%まで上げ、引き続いて50℃、90%RHの高湿度雰囲気中に2.5h保持した後、除湿しながら測定した表面抵抗の変化を示している。高湿度雰囲気に保持したことによって、膜の表面抵抗率（図中破線）は加湿時（実線）よりもさらに1/2～1ケタ低下した。またこのように一旦高湿度処理した膜は、再度表面抵抗率を測定した場合も破線の感湿特性を示した。

以上の結果から、組成比が4/6から7/3とPの含有量が多くなることによって、膜がより水を取り込みやすい構造に変化していると考えられる。

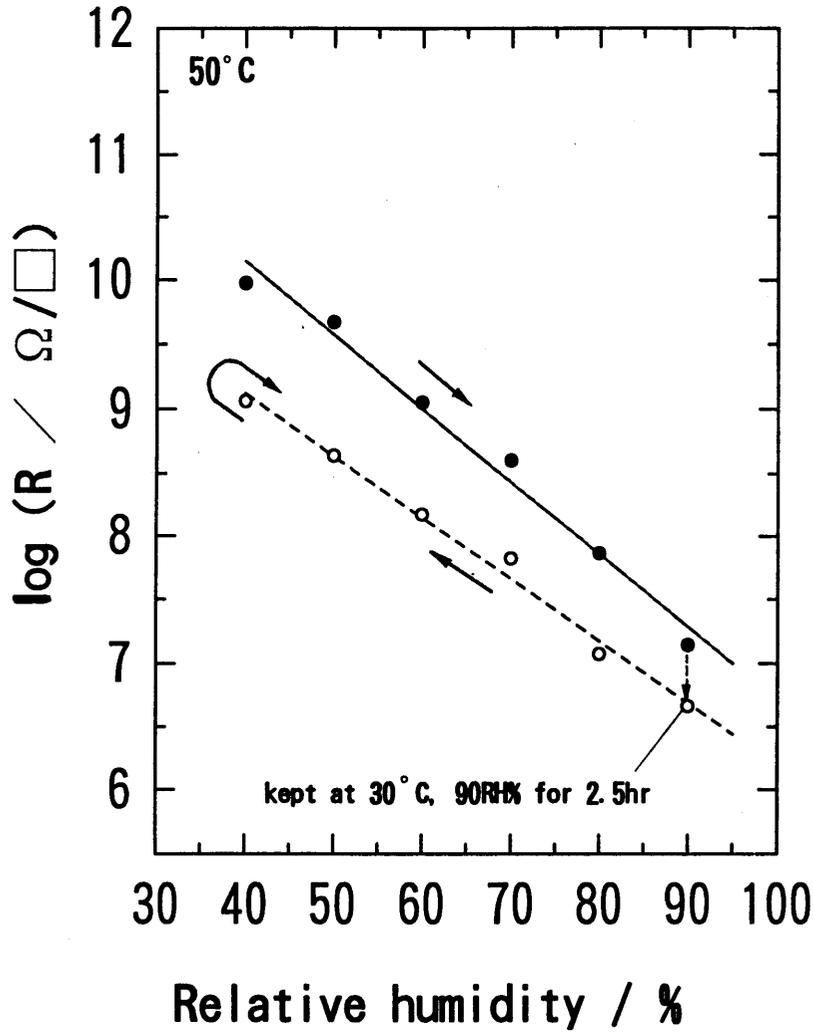


Fig. 2. 5 Relation between the surface resistivity and the relative humidity of $7P_2O_5 \cdot 3TiO_2$ film at $50^\circ C$
 ○ on humidification, ● on dehumidification

3. 2. 2 ゾル調製時の水の添加量の影響

組成比が 7/3 の膜の、ゾル調製時の水の添加量と感湿特性の関係を図 2. 6 に示す。図には水の添加量が溶質に対して 2、4、8 倍 mol の場合の値を示している。水の添加量が溶質の 4 倍 mol および 8 倍 mol のものは、2 倍 mol の場合に比べさらに表面抵抗が 1/2 ケタ低下した。7/3 の膜の場合、仮に P の部分加水分解物 $P_0 [OCH(CH_3)_2]_{3-x}OH_x$ のイソプロポキシ基の 1/2 が加水分解しているとする (x=1.5)、化学量論的に必要な水の量は全溶質量に対して 3.3 倍 mol であり、

2倍molの水を添加した系では反応に必要な水がやや不足している。これに対して4倍mol、8倍molと加水分解反応に十分な水を加えて調製したゾルから得られた膜では、450℃の高温で焼成しているにも関わらず、膜中に多量に存在するPによって、水が水素結合したプロトン ($P-O^- \cdots H^+O^-$)あるいは分子状の水 (H_2O)として残りやすく、このため表面抵抗が下がる(導電性が上がる)と考えられる。

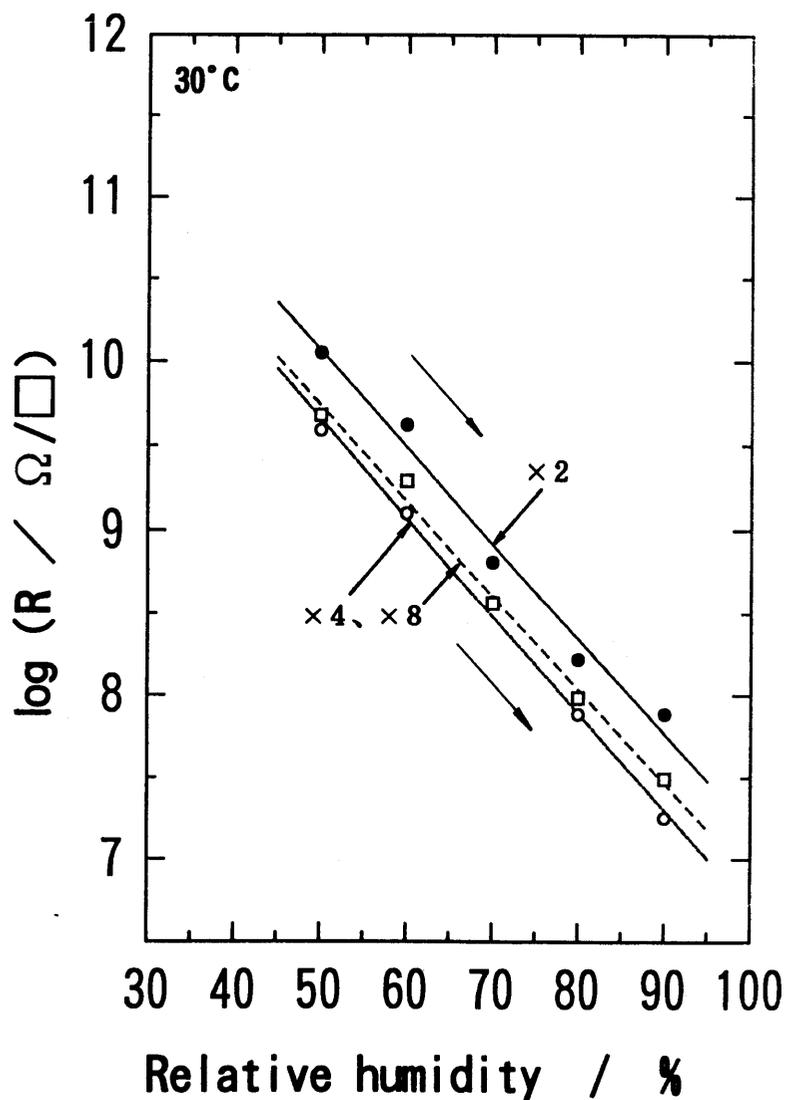


Fig. 2.6 Relation between added amount of water in coating solutions and the change of surface resistivity at 30°C
 ● 2 times water against total alkoxide, ○ 4 times, ◇ 8 times

3. 2. 3 膜の体積抵抗率

図 2. 7 に体積抵抗率の測定法を、表 2. 1 には 7 / 3 の膜の体積抵抗率の測定結果を示す。膜厚を厚く (4 6 0 nm) した 7 / 3 の膜に 0. 0 5 V の直流電圧を印加した場合の 3 0 °C、5 0 % RH における直流電流は約 7 0 nA であり、体積抵抗は 0. 7 2 M Ω 、膜厚と電極面積から換算した体積抵抗率は 3. 7 3 G Ω ·cm であった。さらにこの膜を 3 0 °C、9 0 % RH の高湿度中に約 8 h 保持し、その後湿度を再び 5 0 % RH まで下げて同様の測定をした場合には、直流電流は約 1 9 0 nA で体積抵抗は 0. 2 6 M Ω 、体積抵抗率は 1. 4 0 G Ω ·cm と高湿度処理前の約 1 / 3 に低下した。この高湿度処理による抵抗の低下は、先に図 2. 5 で示した高湿度処理によって表面抵抗率が低下する現象と似ている。この体積抵抗率の低下から、構造中に水が取り込まれたことが確認できる。

仮に水が取り込まれた部分の抵抗率が取り込まれていない部分の抵抗率に比べて非常に小さく、また水が深さ方向に対して均一の濃度で分布していると仮定すると、水は膜厚の約 2 / 3 すなわち約 2 9 0 ~ 3 0 0 nm 程度まで侵入していることになる。

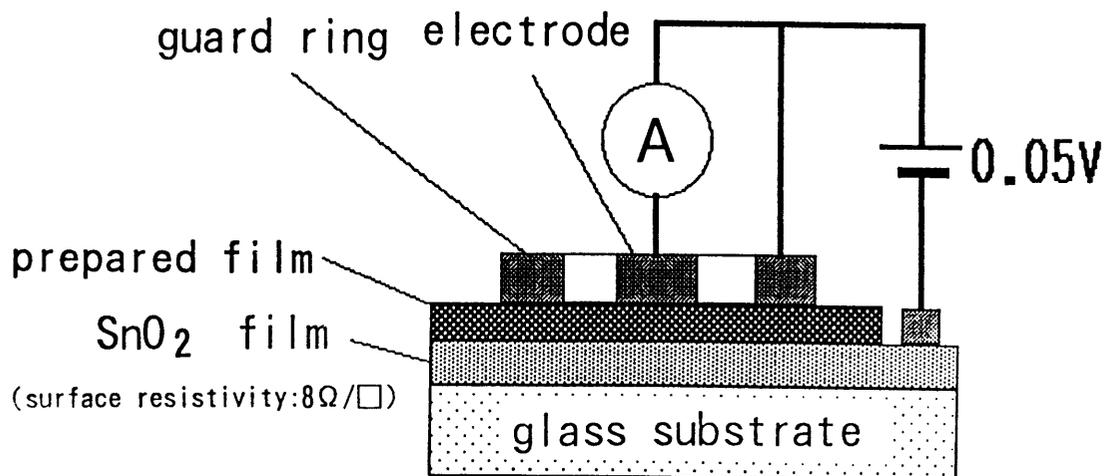


Fig 2. 7 Schematic illustration of the measurement of the volume resistivity

Table 2.1 Results of the volume resistivity of $7P_2O_5 \cdot 3TiO_2$ film

before treatment → after treatment

Direct Current	0.07 μA	→	0.19 μA
Resistance	0.70 $M\Omega$	→	0.26 $M\Omega$
Volume Resistivity	3.8 $G\Omega cm^{-1}$	→	2.4 $G\Omega cm^{-1}$

Treatment condition: the sample was kept at 30°C, 90RH% for 2.5h.

3. 2. 4 感湿特性と水の関係

Si基板上に、体積抵抗の測定サンプルと同様に、膜厚を厚くするために成膜と焼成を繰り返して作製した7/3の膜の、高湿度処理前後のFT-IRの吸収スペクトルを図2.8に示す。高湿度処理によって2800~3500 cm⁻¹の吸収が強くなっている。さらに図2.9には、高湿度処理前後の差スペクトルをピーク分離した結果を示す。

図中(a)は高湿度処理前の結果を、(b)は高湿度処理後の結果を示す。吸収は、2950、3080、3250、3450 cm⁻¹の4つのピークに分類できる。

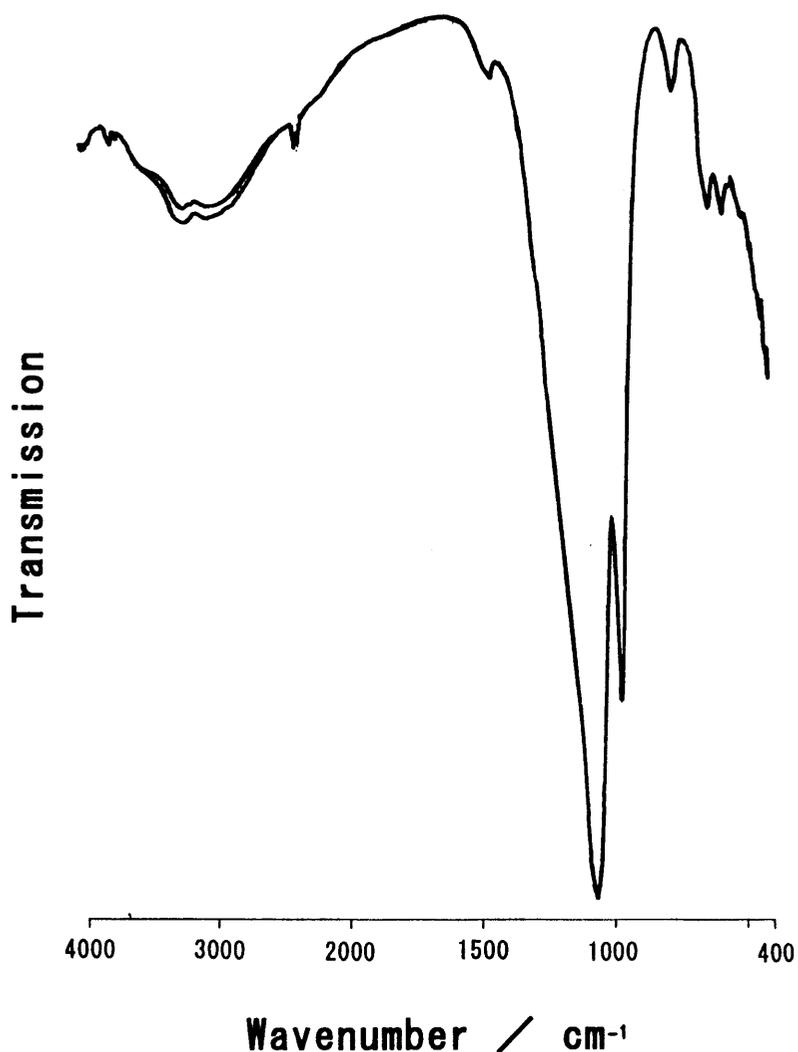


Fig. 2. 8 IR spectrum change of 7P₂O₅ · 3TiO₂ film under the condition of high-humidity treatment

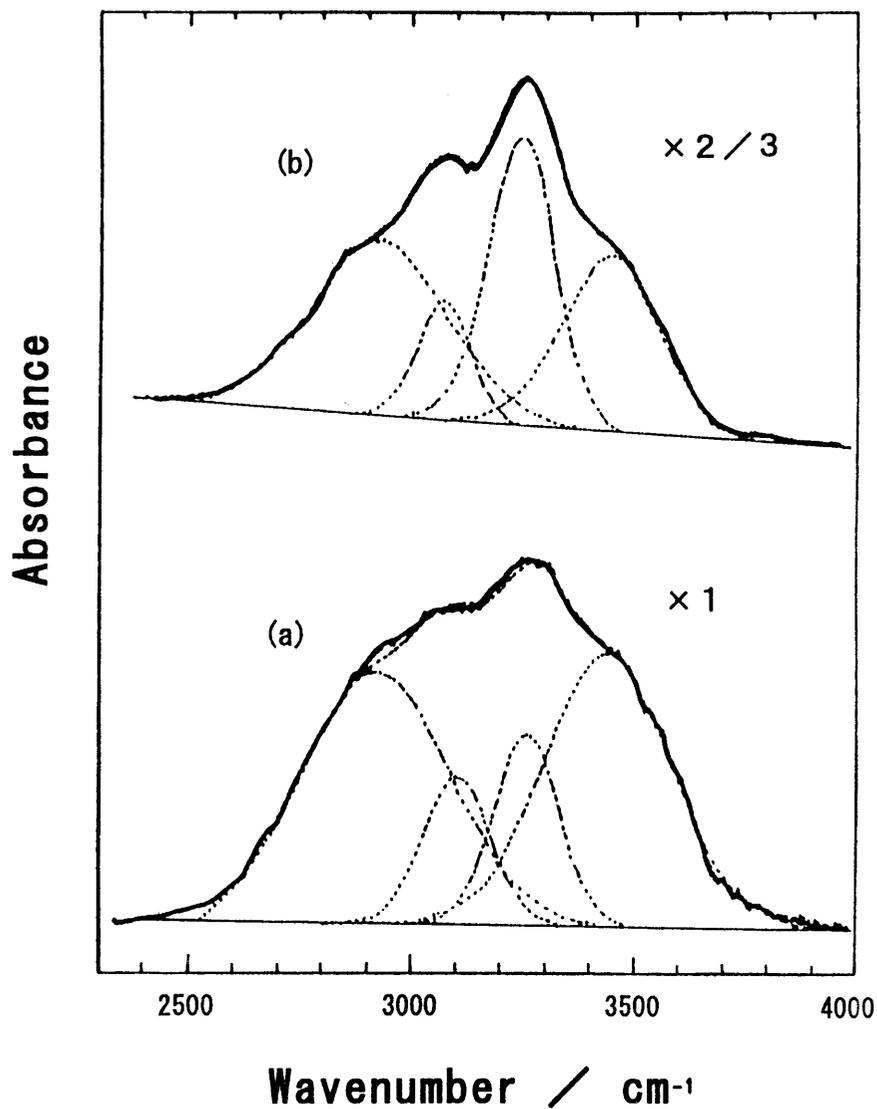


Fig. 2.9 Peak separation of IR spectrum change of $7\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{TiO}_2$ film
 (a) before high humidity treatment, (b) after high humidity treatment

表 2.2 には、各ピークの高湿度処理前後の強度比を示す。表から、高湿度処理によって 3250 cm^{-1} の吸収のみが処理前の 2.4 倍と大幅に増加していることがわかる。この 3250 cm^{-1} の吸収は分子状の水によるもので (2950 cm^{-1} の吸収は強く水素結合したプロトンによる)¹¹⁾、この結果からも、高湿度処理によって

構造中に水が取り込まれたことがわかる。以上の結果から、高湿度処理後の体積抵抗率の低下は、構造中に取り込まれた水に起因しており、構造中に強く水素結合したプロトンと分子状の水を含む7/3の膜中では、プロトンが分子状の水を介して非常にホッピング移動しやすく⁶⁾、このため本実験で認められたような、高湿度域での表面抵抗の低下（電導度の増加）を引き起こしていることが確認できる。

Table 2. 2 IR spectrum of the $7P_2O_5 \cdot 3TiO_2$ film as a function of high humidity treatment

(a) before treatment, (b) after treatment

wavenumber	peak intensity ratio (after treatment/before treatment)
2950cm^{-1}	1.0
3080cm^{-1}	1.1
3250cm^{-1}	2.4
3450cm^{-1}	1.0

Treatment condition: the sample was kept at 30°C, 90RH% for 2.5h.

以上のように、本実験で検討した7/3の膜は、相対湿度の変化に対して表面抵抗率が大きく変化し、それは構造中に取り込まれるた分子状の水によってプロトン導電性が変化するためであることが確認できたが、本実験の目的の一つである湿度センサーへの応用を考えた場合、取り込まれている水の量によって、ある相対湿度に対する表面抵抗率が変化して一定とならないこと、また構造中へ水が取り込まれるためにはある程度の時間を必要とすることなど、応答性についてまだ改善すべき多くの点が残されている。今後膜組成を含めて検討していきたい。

4. 結論

P_2O_5 の部分加水分解物、 $PO[OCH(CH_3)_2]_{3-x}OH_x$ とチタンテトライソプロポキシド、 $Ti(OC_3H_7)_4$ とを出発原料として、組成比の異なる P_2O_5 - TiO_2 酸化物薄膜を作製し、以下の結果を得た。

- 1) 組成比 (mol比) $P_2O_5/TiO_2 = 7/3 \sim 1/9$ でソーダライムガラス基板上に均質で透明な薄膜を得た。
- 2) 最も感湿特性に優れた $7/3$ の膜は
 - ・ $50 \sim 90\% RH$ の湿度変化に対し、表面抵抗率が $30^\circ C$ で約 2 ケタ、 $50^\circ C$ で約 3 ケタ変化した。
 - ・ $90\% RH$ の高湿度中に長時間保持して加湿処理すると、表面抵抗率がさらに $1/2 \sim 1$ ケタ低下した。
 - ・ 加湿処理した膜の体積抵抗率は、処理前の約 $1/3$ に低下した。
- 3) FT-IR 測定の結果から、加湿処理による抵抗率の低下は、 3250 cm^{-1} の吸収に対応する分子状の水が構造中に取り込まれることによって、プロトン導電性が上がるためであることがわかった。

参考文献

- 1) Nakamura, T. Kodama, I. Ogino and Y. Miyake, Chem. Lett., 17 (1979)
- 2) M. G. Shilton and A. T. Howe, Mater. Res. Bull., 12, 701 (1977)
- 3) M. Ernsberger, J. Non-Cryst. Solids, 87, 408 (1986)
- 4) Abe, H. Hosono and O. Akita, J. Electrochem. Soc., 141, 6, L65 (1994)
- 5) Y. Abe, H. Shimakawa and L. L. Hench, J. Non-Cryst. Solids, 51, 357 (1982)
- 6) Y. Abe, G. Li, M. Nogami, T. Kasuga and L. L. Hench, J. Electrochem. Soc., 143, 1, 144 (1996)

- 7) G. Li, M. Nogami and Y. Abe, *Solid State Ionics*, 83, 209 (1996)
- 8) J. Livage, P. Barboux, M. T. Vandenborre, C. Schmutz and F. Taulelle, *J. Non-Cryst Solids* 147&148 18 (1992)
- 9) M. Laczka and M. Ciecinska, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, 3, 219 (1994)
- 10) W. A. Yager and S. O. Morgan, *J. Phys. Chem.*, 35, 2026 (1931)
- 11) H. Scholze, *Glastech. Ber.*, (a), 32, 81 (1959)

第3節 P₂O₅を含む2成分系アモルファス薄膜の 合成とプロトン導電性

1. 緒言

これまでガラスの電気伝導に関して多くの報告がなされているが、そのほとんどがアルカリイオンなどのイオン伝導と、電子伝導に関するものであった。それらの中で、並河らはアルカリを含まないBaO-P₂O₅系ガラスが高い電気伝導を示すことを見だし¹⁾、プロトン伝導の可能性を初めて示した。さらに、本研究の筆者の一人は、アルカリを含まないリン酸塩ガラス中では、強く水素結合したプロトンは、水素結合していないプロトンに比べて高い易動度を示すことを初めて明らかにし^{2)~6)}、さらにこのプロトン電導度は、ガラス構造中のプロトン濃度と水素結合の強さによって決まることを示した⁷⁾。

これらの結果を基に、透明で性状の安定した高プロトン導電性ガラス材料が開発できれば、水素電池、酸-水素燃料電池、水素センサー、湿度センサーなどクリーンエネルギーをはじめとした様々な分野での幅広い応用が期待できる。

このアプローチの一つとして、SiO₂やTiO₂を含むガラス中にSi-O-PやTi-O-Pなどの結合を導入する方法が考えられ、この検討例として、我々は先にゾルゲル法でアモルファスのP₂O₅-TiO₂薄膜を作製し、P₂O₅を70mol%含む薄膜は、50~90%RHの湿度変化に応じて構造中に水を徐々に取り込んでプロトン導電性が上がり、表面抵抗率が約3けた変化することを示した⁸⁾。また同じくゾルゲル法で、P₂O₅-SiO₂-ZrO₂系のクラックのないガラスを作製し、このガラスの室温での導電率が $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、この値は加熱前のゲルや細孔中に多量の吸着水を含む多孔質シリカガラスの導電率よりも高く、これは構造中に含まれる分子状の水によってプロトン導電性が上がるためであることを報告した⁹⁾。

本研究では上記の検討の一つとして、ゾルゲル法でP₂O₅を含む2成分系のガラス薄膜を作製する場合に、より高いプロトン導電性を得るために最適な膜組成お

よびPの出発原料について調べた。

2. 実験方法

2. 1 試料の作製

P_2O_5 を含む $P_2O_5-SiO_2$ 、 $P_2O_5-TiO_2$ 、 $P_2O_5-ZrO_2$ の3種類の2成分系の薄膜について電気的特性を調べるためコーティング溶液を調製した。しかし、 $P_2O_5-ZrO_2$ 系の溶液は以下に示す溶液の調製過程で非常にゲル化し易く、これを防ぐためにはホルムアミドやジメチルホルムアミドのようなゲル化抑制剤を多量に添加する必要がある。これらのゲル化抑制剤を添加する場合には、添加量によってゲル膜の細孔径が大きくなるなど薄膜の構造が変化する可能性があり、本報では膜の構造とプロトン伝導性との関係を考察する際の混乱を防ぐため、これらのゲル化抑制剤を添加しなくても均質なコーティング溶液が調製できた $P_2O_5-SiO_2$ および $P_2O_5-TiO_2$ 系の薄膜について報告する。

P_2O_5 の出発原料として、① P_2O_5 を*i*- C_3H_7OH に溶かし、約90℃で3 h以上還流して調製したリンの部分加水分解物： $PO [OCH(CH_3)_2]_{3-x}(OH)_x$ 、②トリメチルフォスファート： $PO(OCH_3)_3$ 、③オルトリン酸： H_3PO_4 の3種類を用いた。

SiO_2 の出発原料にはテトラエトキシシラン： $Si(OC_2H_5)_4$ を、 TiO_2 の出発原料にはチタンテトライソプロポキシド： $Ti [OCH(CH_3)_2]_4$ を用いた。

コーティング溶液の調製は、Pの出発原料によって次の2つの方法で行った。Pの出発原料が上記①および②の場合は、 C_2H_5OH と*i*- C_3H_7OH とを重量比で1 : 1に混合した混合溶媒、Pの出発原料（①もしくは②）、TiもしくはSiアルコキシドを混合して30分以上攪拌した後、混合溶媒で希釈した0.15NのHCl水溶液を加えて室温でさらに1 h以上攪拌したものをコーティング溶液とした。Pの出発原料が③の場合には、 H_3PO_4 を添加した際に急激に加水分解が進んで沈殿が生じないように、混合溶媒と金属アルコキシドとの混合溶液に、あらかじめ0.15NのHCl水

溶液を加えて室温で1 h以上攪拌して加水分解させ、この中に混合溶媒で希釈した H_3PO_4 を攪拌しながら徐々に滴下して加え、さらに室温で1 h以上攪拌したものをコーティング溶液とした。

0.15NのHCl水溶液は、 H_2O の添加量が溶質の4倍molとなるように加えた。ただしPの出発原料が③の場合には、原料中に15 wt%の水を含んでいるため、HCl水溶液からあらかじめその分を差し引いて、最終的に加わった水が4倍molとなるようにした。

成膜は、酸化セリウムで研磨し念入りに水洗した清浄なソーダライムガラス基板（片面をマスキングテープで覆った）を溶液中に浸漬し、一定速度で引き上げて行った。得られたゲル膜は150℃の乾燥機中で乾燥させた後、さらに450℃に保ったマッフル炉中で1 h以上焼成して酸化物とした。

2. 2 薄膜の表面抵抗率の測定

膜面に形状係数が既知（電極長さ：8.16 cm、電極間距離：0.04 cm）の楕形電極をAu蒸着で形成し、Cu線をAgペーストで貼り付けてリードをとった。このサンプルを25℃に保った恒温恒湿槽に入れ、湿度を変化させながら複素インピーダンス法で実効抵抗を測定して感湿特性を調べた。実効抵抗は、LCRメーター（YHP製4276A LCZ）で周波数を100 Hz～20 kHzまで変化させ、得られたインピーダンス（Z）の複素平面上の軌跡の変化（Cole-Coleプロット）から、位相角 $\theta = 0$ の値をコンピューターシミュレーションで近似演算して求めた。表面抵抗率は、得られた実効抵抗を形状係数で換算して求めた。

2. 3 薄膜の体積導電率の測定

表面を清浄に保った表面抵抗率（シート抵抗）が8～10 Ω/\square のネサ膜（ SnO_2 ）付きガラス基板上に、2.1と同様の方法で薄膜を形成した。この膜上にAgペーストを塗布して電極面積が0.24 cm^2 の円形の主電極を設け、この周辺にAgペーストで保護電極を設けた。これらの電極と対抗電極のネサ膜上にCu線でリードを取り測定サンプルとした。測定サンプルの概要を図3.1に示す。

サンプルを25℃、50%RHに保った恒温恒湿槽に入れ、タケダ理研工業製 Programmable DC Standard TR-6120で主電極と対抗電極間に1～10 mVの電圧を印

加し、KEITHLEY社製 485 Autoranging Picoammeterで直流電流を求め、この値とSLOAN社製 Dektak IIで測定した膜厚とから、薄膜の体積導電率を求めた。

2. 4 薄膜の赤外分光特性の測定

2. 1で調製したコーティング溶液を使ってSi基板にディッピング成膜して80℃で乾燥させた後、さらに150～450℃の所定温度で1h加熱処理して測定サンプルとした。赤外分光特性は、PERKIN ELMER製のFT-IR Spectrometer PARAGON 1000を使って透過法で測定した。

2. 5 薄膜の熱分析

2. 1で調製したコーティング溶液を蓋つきのAl₂O₃製の磁製坩堝に入れ、80℃に保った乾燥器中でゲル化させた。得られたゲルを、Rigaku製の Thermoflex TG 8110を使って室温から500℃まで昇温して熱分析(TG-DTA)した。昇温速度は5℃/minで、サンプルホルダーはAl製のパンを使用した。

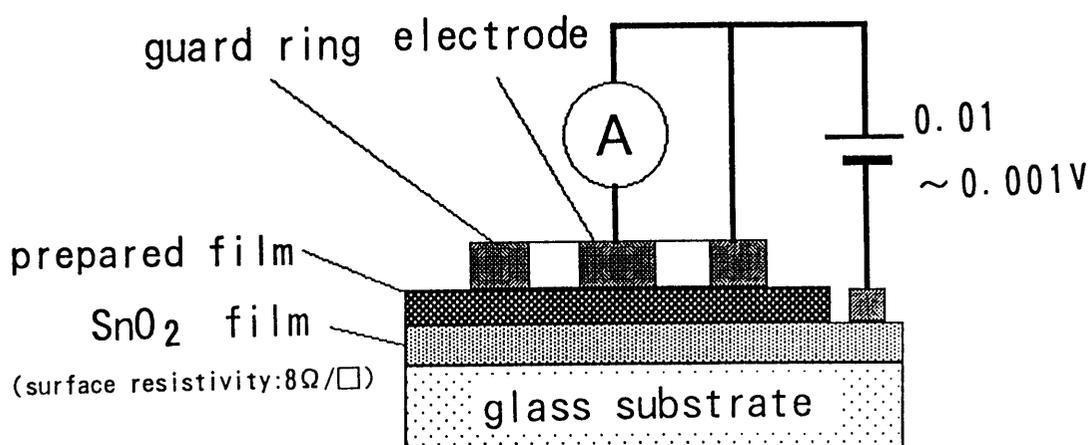


Fig 3. 1 Schematic illustration of the measurement of the conductivity

3. 結果および考察

3. 1 薄膜の組成と感湿特性の関係

図 3. 2 に、P の出発原料として、①のリンの部分加水分解物： $\text{PO} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-x}(\text{OH})_x$ を使って作製した、 $4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{TiO}_2$ 膜および $4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{SiO}_2$ 膜の 25°C における表面抵抗率の温度依存性を示す。これは膜の感湿特性とみなすことができる。また比較のため、P の出発原料が同じで 3 成分系の $4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ 膜の結果も併せて図 3. 2 に示す。

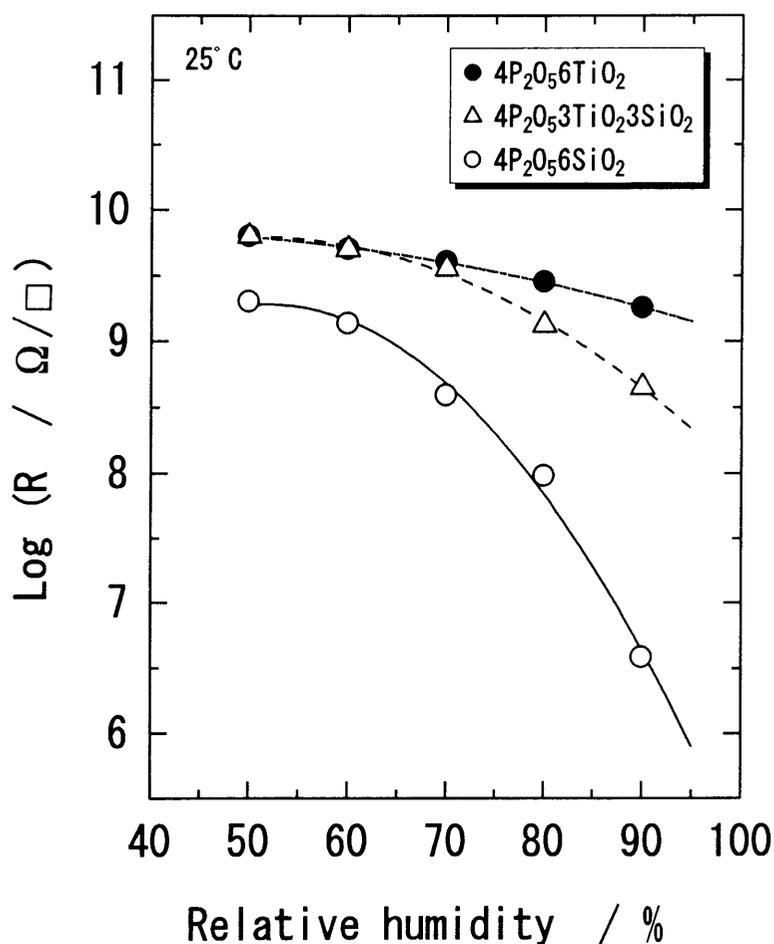


Fig. 3. 2 Exponential relation between the surface resistivity and the relative humidity

● $4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{TiO}_2$ 、△ $4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ 、○ $4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{SiO}_2$

4P₂O₅・6TiO₂膜は、50～90%RHの湿度変化に対して表面抵抗率が約1/2けた変化した。これはソーダライムガラス表面とほぼ同じ感湿特性であり⁸⁾、この表面抵抗率の変化は単に表面の吸着水量の変化によるものと考えられる。これに対し4P₂O₅・6SiO₂膜では、50～90%RHの湿度変化に対し表面抵抗率が約3けたと大きく変化した。この結果は、前報⁸⁾で示したP₂O₅の含有量がさらに多い7P₂O₅・3TiO₂膜で得られた感湿特性よりも変化量が大きく、膜厚から換算した導電率を例えば90%RHの値で比較すると、7P₂O₅・3TiO₂膜（膜厚：約140nm）では10⁻³S・cm⁻¹であるのに対し、4P₂O₅・6SiO₂膜（膜厚：約150nm）では、1.8×10⁻²S・cm⁻¹と1けた以上大きな値となっている。7P₂O₅・3TiO₂膜は高湿度域では、薄膜の構造中に分子状の水が取り込まれてプロトン導電性が上がることが確認できており⁸⁾、この4P₂O₅・6SiO₂膜でも同様のメカニズムによってさらにプロトン導電性が上がっている可能性がある。

また3成分系の4P₂O₅・3TiO₂・3SiO₂膜では、50～90%RHの湿度変化に対して表面抵抗率が約1けた変化した。4P₂O₅・6TiO₂膜と4P₂O₅・6SiO₂膜の中間の感湿特性を示した。

すなわち、ゾルゲル法で作製したP₂O₅を含む薄膜では、同量のP₂O₅を含む組成であっても、SiO₂を含む系の方が感湿特性が向上することから、P₂O₅-TiO₂系とP₂O₅-SiO₂系とでは薄膜の構造が異なっており、SiO₂を含む系は強く水素結合したプロトン濃度が高い構造を持つために、プロトン導電性が向上するものと推論される。

この結果をより明確にするため、P₂O₅の含有量が非常に少ない薄膜について感湿特性を調べた。図3.3には、Pの出発原料がPO[OCH(CH₃)₂]_{3-x}(OH)_xで、P₂O₅を10mol%含む1P₂O₅・9TiO₂膜と1P₂O₅・9SiO₂膜の25℃での感湿特性を示す。得られた結果は前述と同じ傾向を示しており、TiO₂を含む系では50～90%RHの湿度変化に対し表面抵抗率が約1けた変化したただけであったが、SiO₂を含む系ではP₂O₅の含有量が少ないにも関わらず、同じ湿度変化に対して表面抵抗率は2けた以上変化しており、ここでもTiO₂よりもSiO₂を含む薄膜の方が感湿特性が上がるということが再確認できた。なおこの1P₂O₅・9TiO₂膜では、前掲の図3.2に示し

た $4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{TiO}_2$ 膜より P_2O_5 の含有率が少ないにも関わらず高湿度領域で感湿特性がやや向上しているが、この点についての理由は現在のところ明らかでない。

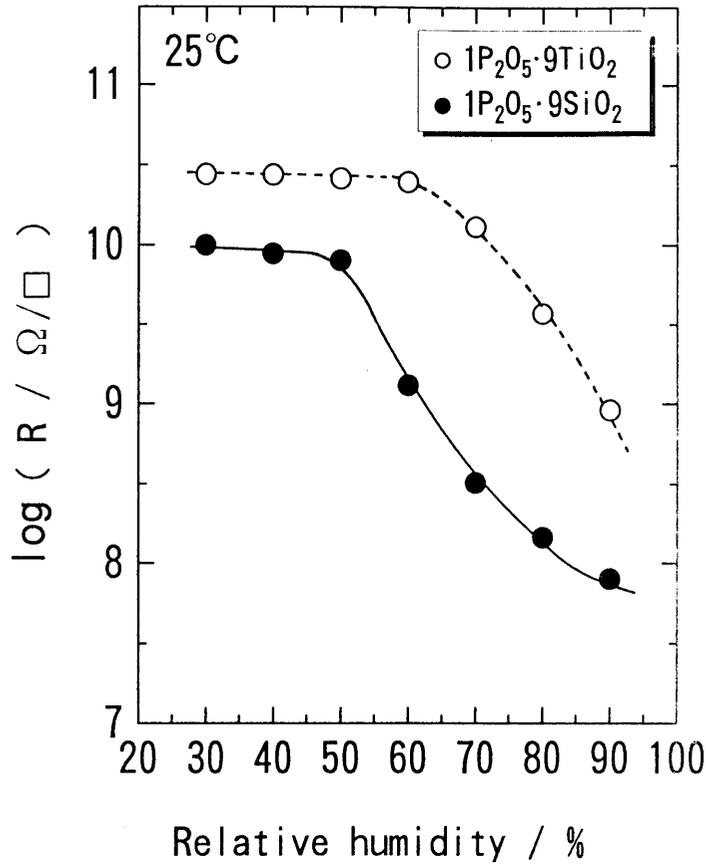


Fig. 3.3 Exponential relation between the surface resistivity and the relative humidity
 ○ $1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{TiO}_2$ 、● $1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{SiO}_2$

3.2 P_2O_5 - SiO_2 系薄膜のPの出発原料と感湿特性

3.1において、 P_2O_5 の含有量が少ないにも関わらず高い感湿特性が得られた $1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{SiO}_2$ 膜について、さらにPの出発原料を変えた場合の感湿特性の変化を調べた。図3.4に、Pの出発原料が $\text{PO}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-x}(\text{OH})_x$ の薄膜と、 H_3PO_4 の薄膜の感湿特性を比較して示す。

Pの出発原料として $\text{PO}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-x}(\text{OH})_x$ を用いた場合は、先に3.1で示したように50~90%RHの湿度変化に対して表面抵抗率が約2けた変化した

が、Pの出発原料として H_3PO_4 を用いた場合には、さらに大きく約3けたの変化を示した。このように、薄膜の組成が $1P_2O_5 \cdot 9SiO_2$ と同じであるにも関わらずPの出発原料によって感湿特性が大きく異なったことから、ゾルゲル法で P_2O_5 を含む薄膜を作製する場合にはPの出発原料によっても薄膜の構造が変わり、 H_3PO_4 を用いた薄膜ではよりプロトン導電性が上がっていることが考えられる。

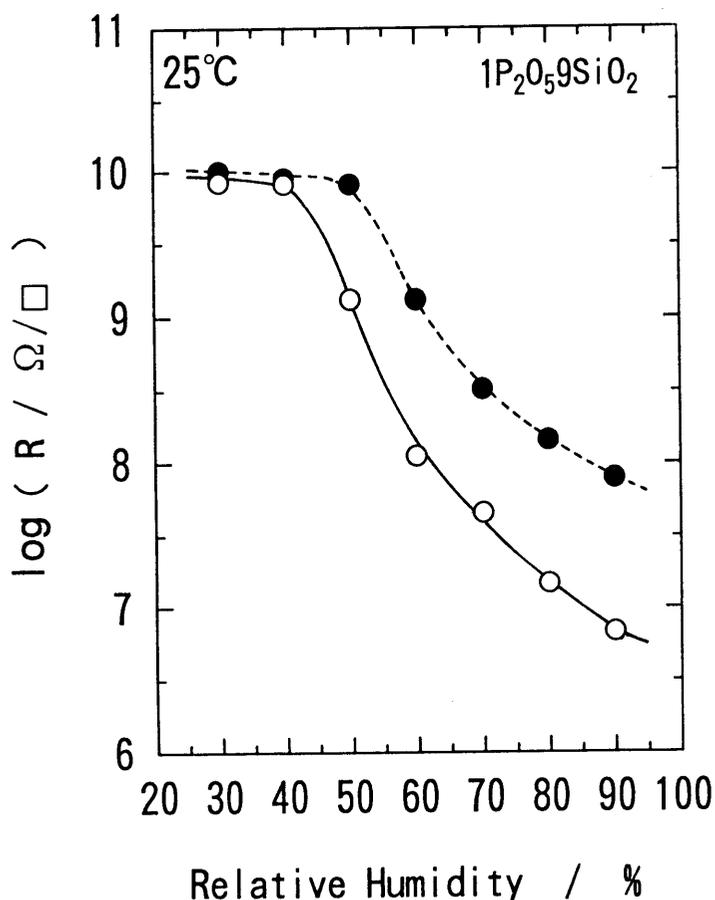


Fig. 3.4 Exponential relation between the surface resistivity and the relative humidity of $1P_2O_5 \cdot 9SiO_2$ films
 ● $PO [OCH(CH_3)_2]_{3-x}(OH)_x$ was used for P_2O_5
 ○ H_3PO_4 was used for P_2O_5

3. 3 薄膜の体積導電率

3. 1 および 3. 2 で得られた結果をさらに明確にするため、 P_2O_5 を 10 mol % 含む以下の (1) ~ (4) の 4 種類の薄膜について体積導電率（以下導電率と記載）を測定した。

- (1) P の出発原料として $P(OCH(CH_3)_2)_{3-x}(OH)_x$ を用いて作製した $1P_2O_5 \cdot 9TiO_2$ 薄膜（以下 TP と記述）
- (2) P の出発原料として $P(OCH(CH_3)_2)_{3-x}(OH)_x$ を用いて作製した $1P_2O_5 \cdot 9SiO_2$ 薄膜（以下 SP と記述）
- (3) P の出発原料として $P(OCH_3)_3$ を用いて作製した $1P_2O_5 \cdot 9SiO_2$ 薄膜（以下 STMP と記述）
- (4) P の出発原料として H_3PO_4 を用いて作製した $1P_2O_5 \cdot 9SiO_2$ 薄膜（以下 SHP と記述）

導電率は 450°C で 1 h 焼成した薄膜のほかに、 150°C 、 250°C 、 350°C でそれぞれ 1 h 加熱したものについても測定して、加熱による薄膜の構造変化と導電率の変化の関係を調べた。各薄膜の膜厚はおよそ $150 \sim 350 \text{ nm}$ であり、測定時の電場はおよそ $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4 \text{ V m}^{-1}$ である。

図 3. 5 に結果を示す。X 軸は温度を、Y 軸は導電率 σ の常用対数を示している。SP、STMP、SHP で表した 3 種類の $1P_2O_5 \cdot 9SiO_2$ 膜の導電率は、P の出発原料に関わらずいずれも加熱温度に対して同じ傾向で変化し、 150°C で加熱したゲル膜と 450°C で加熱した酸化物薄膜の導電率がほぼ等しい値が高く、 250°C で加熱した薄膜の導電率が最も低い凹状の変化を示した。しかし、 $150 \sim 450^\circ\text{C}$ の導電率の変化幅は P の出発原料によって大きく異なっており、 250°C で加熱した薄膜の導電率はいずれも $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下の低い値であったのに対し、 450°C で加熱した酸化物物薄膜は、SHP で $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と約 100 倍高い値となったが、STMP では $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ とあまり変化しなかった。このように導電率の測定結果においても、前述の表面抵抗率の測定結果と同様に、P の出発原料として H_3PO_4 を用いて作製した薄膜の電気的特性が高くなることが確認できた。

これに対しTPとして示した $1P_2O_5 \cdot 9TiO_2$ 膜では、前述の $1P_2O_5 \cdot 9SiO_2$ 膜で得られた結果と全く逆の傾向を示しており、 $250^\circ C$ で加熱した薄膜が約 $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ と最も高い導電率を示したのに対し、 $450^\circ C$ で加熱した酸化物薄膜では $10^{-10} S \cdot cm^{-1}$ と逆に4けた低い値となって、温度上昇に対して導電率が凸状に変化した。この変化は、先に報告した $P_2O_5-ZrO_2-2SiO_2$ ガラス⁹⁾の結果と同じ傾向を示している。

以上の結果から、ゾルゲル法で P_2O_5 を含む導電率の高い2成分系の酸化物薄膜を作製するためには、 P_2O_5 の含有量を多くすること以外に、組成系を $P_2O_5-TiO_2$ 系よりも $P_2O_5-SiO_2$ 系とし、さらに P_2O_5 の出発原料として H_3PO_4 を用いるとよいことがわかった。

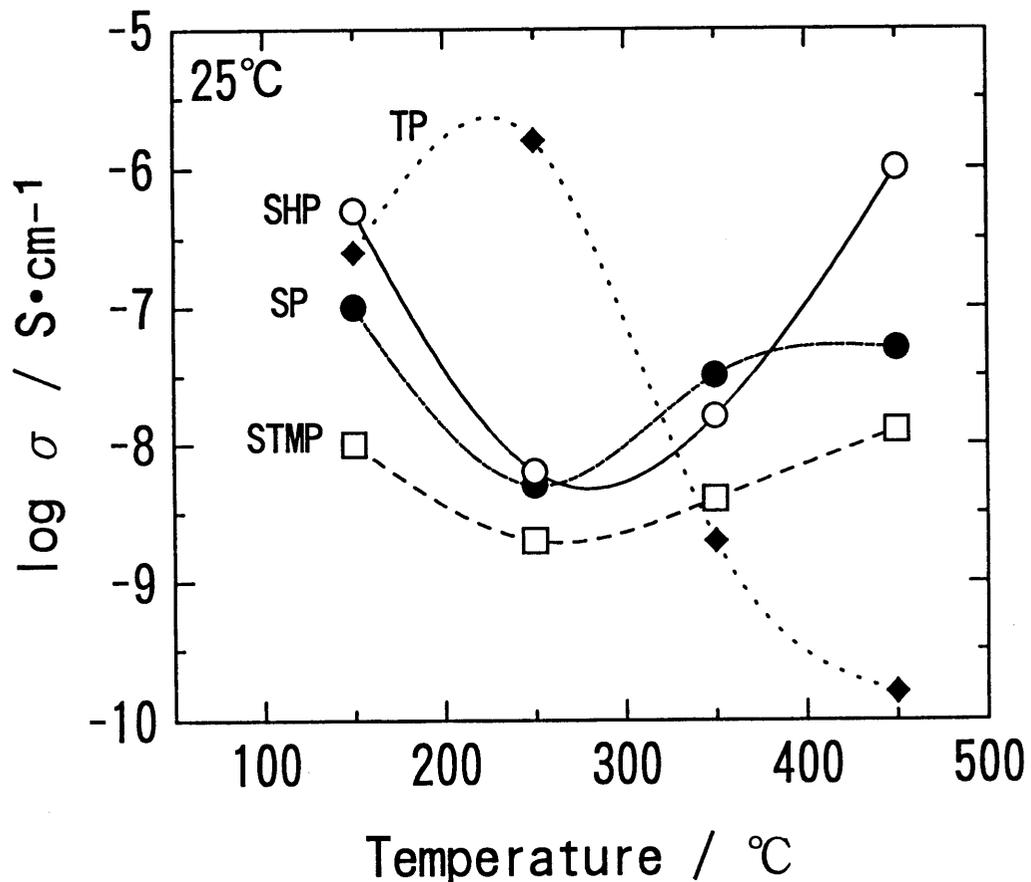


Fig. 3.5 Relation between the conductivity of the prepared films and heat treated temperature
 ◆ TP、● SP、□ STMP、○ SHP

3. 4 薄膜の赤外分光特性と熱分析結果

前述の薄膜の導電率が加熱温度や薄膜によって大きく変化する原因を調べるために、150～450℃で加熱した薄膜の赤外分光特性を測定した。図3.6

(a)～(d)に、TP、SP、STMP、SHPの600～1500 cm^{-1} のFT-IRの測定結果を示す。さらに図3.7(a)～(d)には、TP、SP、STMP、SHPの成膜に用いたコーティング溶液を乾燥したゲルの熱分析結果(TG-DTA)を示す。

図3.6(a)のTPでは、1000～1100 cm^{-1} にTi-O-Tiによる大きな吸収が、700～900 cm^{-1} にはTi-OHやP-OHによるとと思われる幅広い吸収が認められる。しかし150℃で加熱した薄膜でも、1100～1200 cm^{-1} 付近に発現すると考えられるTi-OCH(CH₃)₂の吸収がすでに全く認められず、TPでは加熱過程の早い段階でTiアルコキシドが加水分解・重縮合していると考えられる。

図7(a)に示したTPゲルのTG-DTAでは、室温～200℃ではほぼ一定速度で質量減少が観察されるのに対し熱の大きな出入りはほとんど認められず、200℃を越えたところに重縮合によるとと思われる小さな吸熱ピークが認められるだけである。また250℃付近にはイソプロポキシ基、-OCH(CH₃)₂の燃焼によるとと思われる急峻な発熱ピークが観察されるが、FT-IRではP-OHやP-O-Pによる吸収の増加などの変化が観察できないことから、燃焼した-OCH(CH₃)₂はPO[OCH(CH₃)₂]_{3-x}(OH)_xに帰属するものと思われる。すなわち本研究の1P₂O₅・9TiO₂膜では、コーティング溶液を調製した直後から急激にTiアルコキシド自身の加水分解・重縮合が起こるのに対し、PO[OCH(CH₃)₂]_{3-x}(OH)_xとはほとんど反応せず、このため250℃を越えた付近で、PO[OCH(CH₃)₂]_{3-x}(OH)_xに含まれる-OCH(CH₃)₂が急激に燃焼しているものと考えられる。このため450℃で加熱した酸化物薄膜中には、プロトン導電性を発現させるために必要な、強く水素結合したプロトンのホッピングサイトを形成するTi-O-PやP-O-Pの連続網目構造がほとんど形成されておらず、このため10⁻¹⁰S・cm⁻¹と極めて低い導電率を示すものと考えられる。

一方、図6(b)～(d)のSP、STMP、SHPでは、いずれも1000～1100 cm^{-1} にSi-O-Siによる大きな吸収が、900～1000 cm^{-1} にはP

-OHによる吸収が¹⁰⁾、さらに $800\sim 820\text{ cm}^{-1}$ および 660 cm^{-1} にはP-O-P¹¹⁾による吸収が認められる。P-OHによる吸収は、SPでは 350°C まで加熱すると、SHPでは 450°C まで加熱するとほぼ消滅しており、またP-O-Pによる吸収がSPやSHPでは焼成温度の上昇とともに強くなっていることから、P-OHの脱水縮合が完了してSi-O-PおよびP-O-P結合が徐々に形成されていくことがわかる。これに対してSTMPでは、 450°C で加熱した薄膜にもこのP-OHの吸収が依然残っており、Livargeら¹²⁾が報告しているように、Pの出発原料の $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ は加水分解や重縮合が起こりにくく、高温で加熱してもP-OCH₃やP-OHがそのまま膜中に残っているものと考えられる。このことは図7(c)に示したSTMPのTG-DTAの結果からも確認できる。すなわち、 250°C と 380°C 付近に2つの発熱ピークが認められるが、これらは未反応のアルコキシ基、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の $-\text{OC}_2\text{H}_5$ あるいは $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ の $-\text{OCH}_3$ の燃焼によるものと考えることができる。この結果から、STMPの膜中には、Si-O-PやP-O-Pの連続網目構造が形成されておらず、このため前述のTPと同様にプロトン伝導性があまり上がらないものと考えることができる。

また、 350°C 以上に加熱したSPおよび、 450°C 以上に加熱したSHPには、 1300 cm^{-1} 付近に $\text{P}=\text{O}$ の二重結合に帰属する^{10)、11)}吸収が認められる。この二重結合の吸収の強さと、 450°C で焼成した薄膜の導電率とには相関があり、 $\text{P}=\text{O}$ の二重結合の吸収が強いほど導電率が高くなっている。 $\text{P}=\text{O}$ の二重結合酸素は、他の酸素にくらべて電気陰性度が大きく、プロトンはこの酸素と強く水素結合すると考えられる。一方、水素結合が強くなるほどプロトンの移動度が高くなる³⁾ので、材料中のプロトン濃度がほぼ一定であれば、 $\text{P}=\text{O}$ が増加するほど導電率は高くなるものと思われる。

図7(b)および(d)には、参考としてSPおよびSHPのTG-DTAを示したが、前述の結果との関係はあまり明瞭でない。

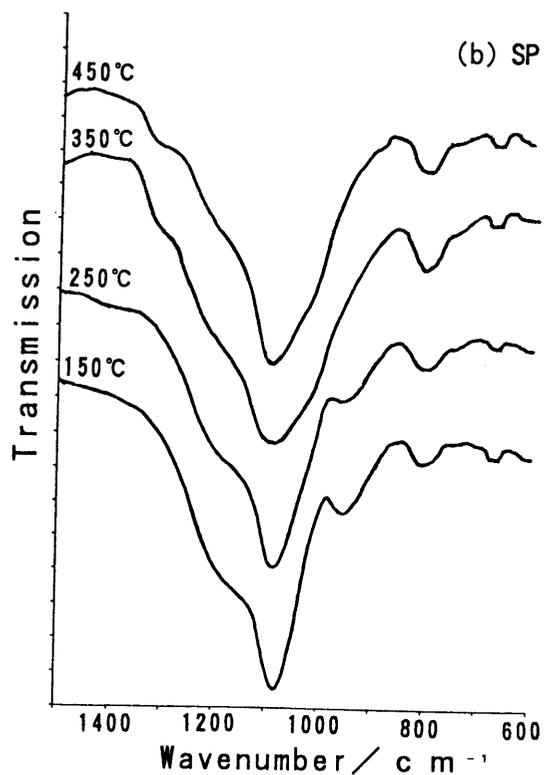
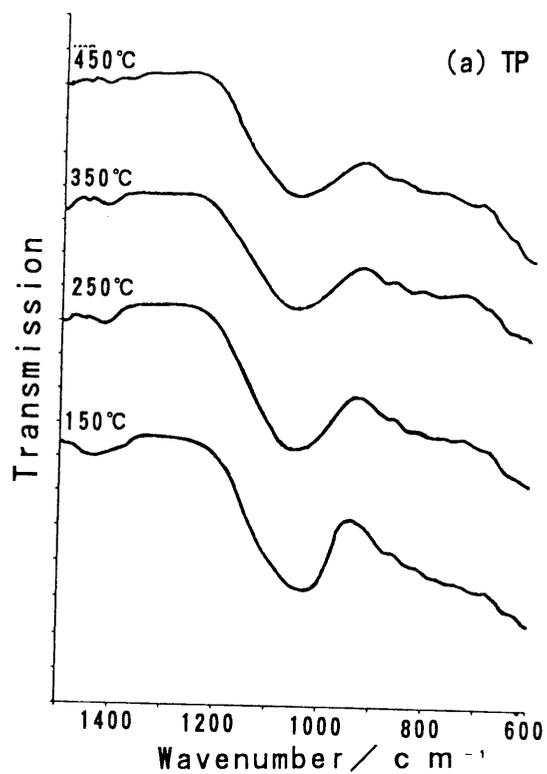


Fig. 3. 6 FT-IR spectrum of prepared films : (a)TP ,(b)SP

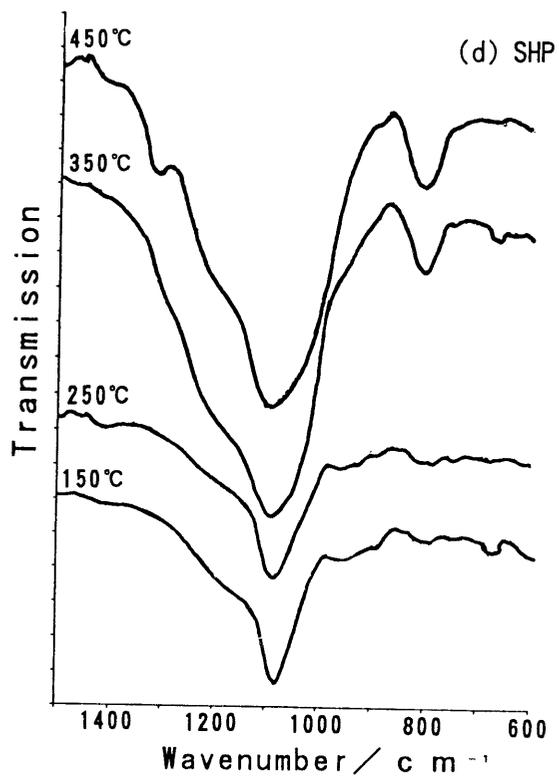
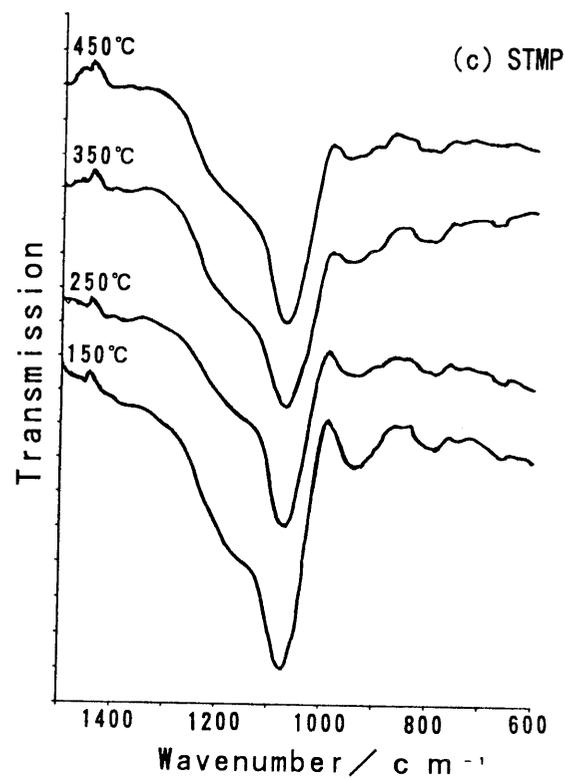


Fig. 3.6 FT-IR spectrum of prepared films: (c) S T M P、(d) S H P

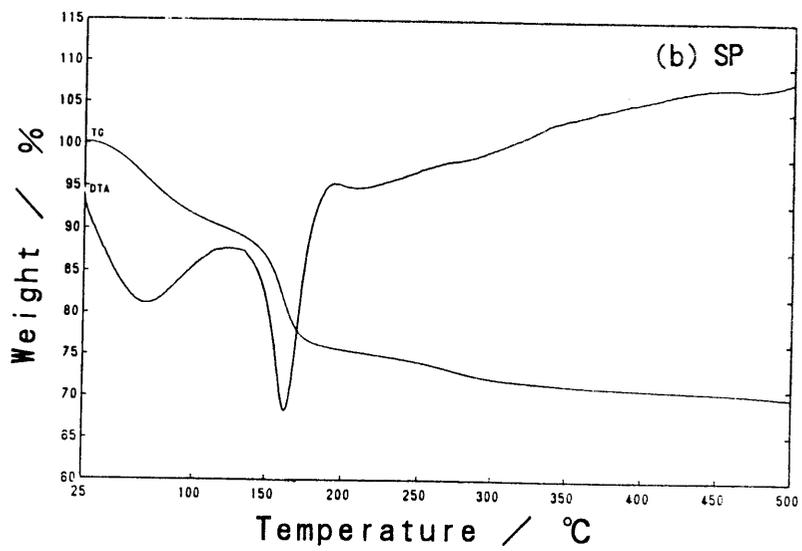
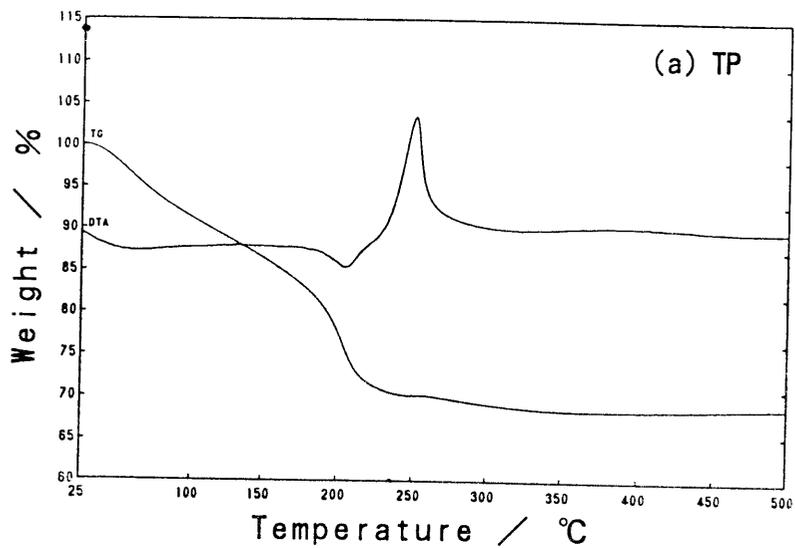


Fig. 3. 7 TG-DTA of prepared films : (a) T P、(b) S P

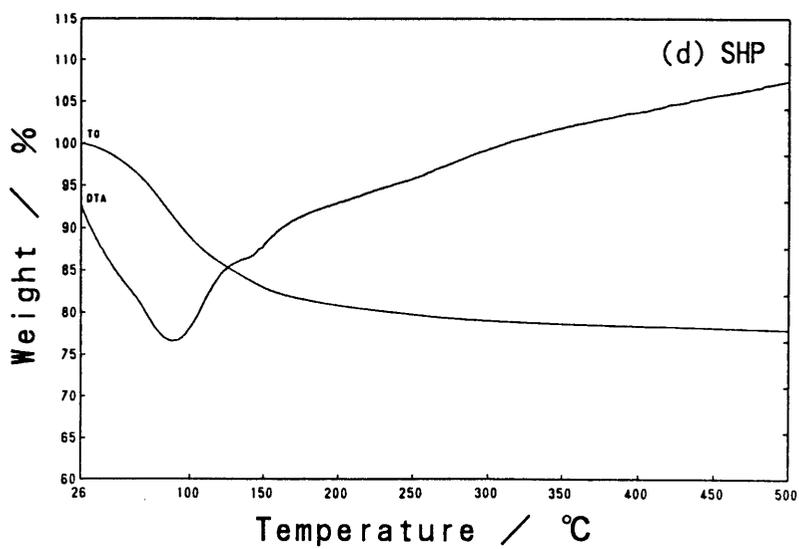
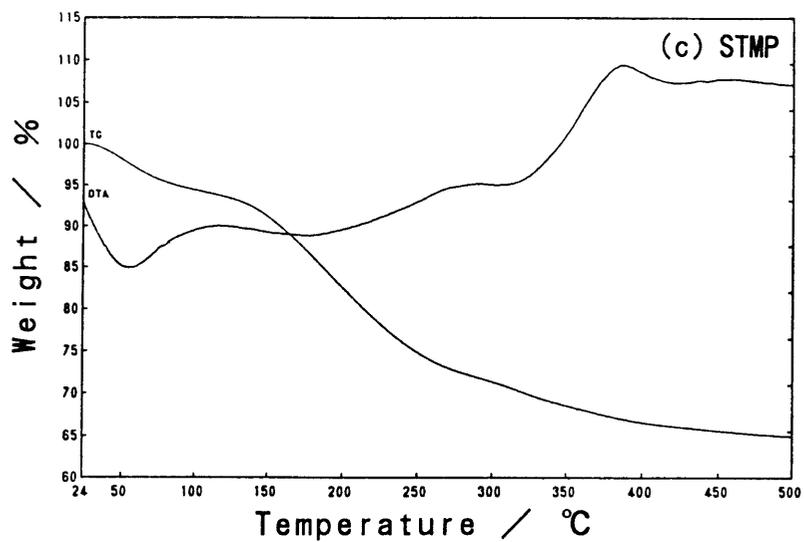


Fig. 3. 7 TG-DTA of prepared films : (a) S T M P 、(b) S H P

3. 5 溶液の重合度と導電率

前述の3.4の結果から、薄膜のプロトン伝導性を高くするためには、膜中にP=OをもったPの連続網目構造すなわちSi-O-PやP-O-P結合を形成する必要があることがわかった。この結果をさらに確認するため、コーティング溶液を調製してから成膜までの経過時間と、得られる薄膜の導電率との関係を調べた。すなわち、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を出発原料として調製したコーティング溶液は加水分解・重縮合反応の進行が比較的遅いため、調合直後の溶液中にはまだ重合度の低いオリゴマーが多く、得られる薄膜中にはプロトン導電性を上げるために必要なSi-O-PやP-O-P結合があまり多く形成されていない可能性がある。このため、2.1で調製したSP、STMP、SHP用のコーティング溶液を、ビーカーに入れポリラップで密栓して室温に40日間放置して加水分解・重縮合反応を十分に進めた後に、再度この溶液を使って成膜を行い得られた薄膜の導電率を調べた。

どの溶液もわずかに粘度の上昇が認められたが、ゲル化しているものはなかった。これらの溶液のうち、SPおよびSHP用の溶液では、450℃で加熱後もクラックのない均質な薄膜が得られたが、STMP用の溶液の場合は成膜直後に膜はじきが起こり均質な薄膜が得られなかった。図3.8に、新たに得られたSPとSHPの導電率を、調合直後の溶液で成膜して得た薄膜の導電率と比較して示す。図中のSP1およびSHP1は図5に示した調合直後の溶液で得られた薄膜の導電率を表しており、SP40およびSHP40は調合後40日経過した溶液で得られた薄膜の導電率を表している。SHPでは導電率はほとんど変化しなかったが、SPでは1ケタ以上上昇しており、ほぼSHPと同程度の導電率となった。Pの出発原料として H_3PO_4 を用いたSHP用溶液は、調合直後から加水分解・重縮合が急激に進むのに対し、Pの出発原料として $\text{PO}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-x}(\text{OH})_x$ を用いたSP用溶液では、急激にはこの反応が進まないが、経時変化によって徐々に重合がすすみ、このためSP40ではSP1に比べてより連続した網目構造(Si-O-P、P-O-P)が形成されており導電率が高くなるものと思われる。

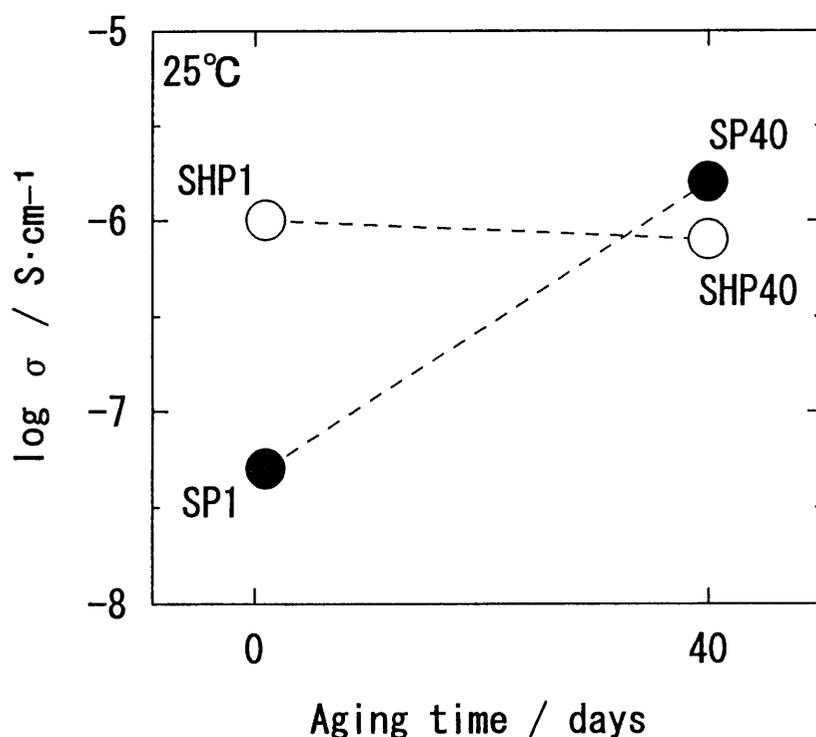


Fig. 3.8 Change of the conductivities of S P and S H P depend on the aging time

さらに 3.4 で前述した $P=0$ の二重結合性の強さと導電率の関係についても、図 3.9 に示した S P 1 と S P 4 0 および S H P 1 と S H P 4 0 の赤外分光特性からも確認できる。すなわち、 1300 cm^{-1} 付近の $P=0$ の二重結合の吸収の強さは、S H P では調合直後の溶液で得られた S H P 1 も 40 日経過後の溶液で得られた S H P 4 0 もほとんど変わらなかったのに対し、S P では 40 日経過後の溶液で得られた S P 4 0 の吸収が S P 1 に比べて強くなり、S H P 1 や S H P 4 0 とほぼ同じレベルまで上がっている。すなわち、この結果においても $P=0$ の吸収が強い薄膜で高い導電率が得られていることから、 $P=0$ の二重結合性が増すとプロトンの水素結合性が強くなって移動度が上がり、このため薄膜のプロトン導電性が上がることが推論される^{13), 14)}。

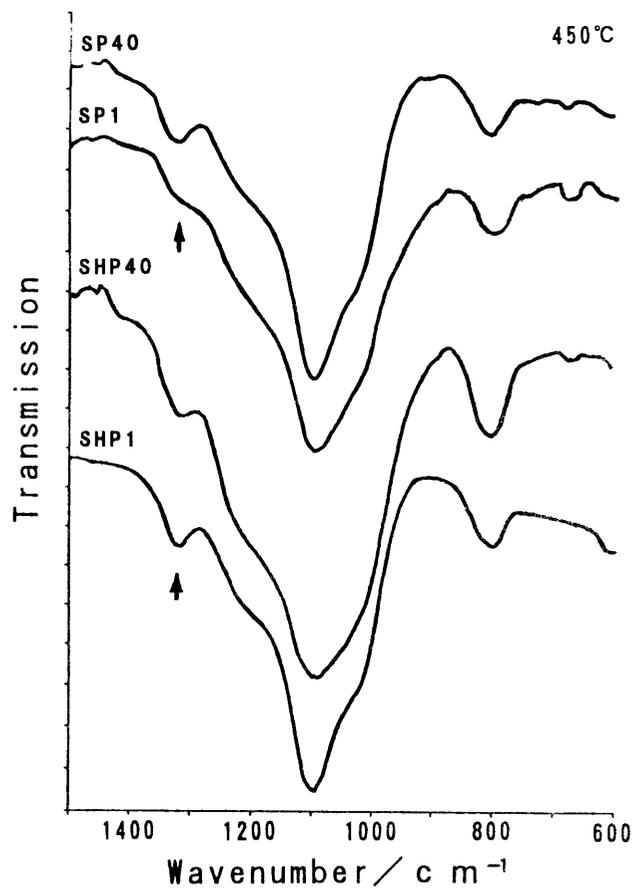


Fig. 3.9 Change of the FT-IR spectrum of the films depend on the aging time of coating solutions

4. 結論

Pの出発原料として、 P_2O_5 の部分加水分解物： $PO [OCH(CH_3)_2]_{3-x}OH_x$ 、トリメチルフォスフェート： $PO(OCH_3)_3$ 、オルトリン酸： H_3PO_4 を用いて作製した $P_2O_5-TiO_2$ 系と $P_2O_5-SiO_2$ 系の2種類の酸化物薄膜について、薄膜の感湿特性と体積導電率を調べて以下の結果を得た。

- 1) 構造中に同量の P_2O_5 を含む組成では、 $P_2O_5-TiO_2$ 系よりも $P_2O_5-SiO_2$ 系の薄膜の方が高い感湿特性が得られた。
- 2) 同一組成の $P_2O_5-SiO_2$ 系の薄膜では、Pの出発原料としてオルトリン酸： H_3PO_4 を用いた膜で最も高い感湿特性が得られた。
- 3) 薄膜の導電率も上記1)および2)と同じ傾向を示し、Pの出発原料として H_3PO_4 を用いた $1P_2O_5 \cdot 9SiO_2$ 薄膜は、 $25^\circ C$ 、 $50\% RH$ の雰囲気中で導電率が $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ と、 P_2O_5 の含有量が少ないにも関わらず高い値を示した。
- 4) Pの出発原料として、 $PO [OCH(CH_3)_2]_{3-x}OH_x$ と H_3PO_4 を用いて作製した $1P_2O_5 \cdot 9SiO_2$ 薄膜のうち、高い導電率が得られた薄膜には $1300 cm^{-1}$ 付近に $P=O$ の二重結合の吸収が認められた。これは、 $P=O$ の二重結合性が強くなることによって、プロトンの水素結合性が強くなって移動度が上がり、このためにプロトン導電性が上がるものと思われる。
- 5) P_2O_5 を含む2成分系の高プロトン伝導性薄膜を作製するためには、薄膜の組成を $P_2O_5-SiO_2$ 系にして、加水分解・重縮合が進んだコーティング溶液で成膜すると良いことがわかった。

参考文献

- 1) 並河洋、浅原慶之、窯業協会誌、74, 205 (1965)
- 2) Y. Abe, H. Shimakawa and L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* 51 (3) 357-65 (1982)
- 3) Y. Abe, H. Hosono, Y. Ohta and L. L. Hench, *Phys. Rev.* B38 (14) 10166-10169 (1988)
- 4) Y. Abe, H. Hsono, T. Kamae, K. Kawashima, XIth Intern. Conf. Phosphorous Chemistry (1989, Tallin), *Phosphorous, Sulfer and Silicon*, 51/52 113-116 (1990)
- 5) M. Kotama, K. Nakanishi, H. Hosono, Y. Abe and L. L. Hench, *J. Electrochem. Soc.* 138 (10) 2928-2930 (1991)
- 6) Y. Abe, H. Hosono, W. H. Lee and T. Kasuga, *Phys. Rev.* B48 (21) 15621-15625 (1993)
- 7) Y. Abe and D. E. Clark, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9 244-245 (1990)
- 8) 牧田研介、野上正行、阿部良弘、日本セラミックス協会誌, 105 (7) 595-599 (1997)
- 9) M. Nogami, R. Nagao, K. Makita and Y. Abe, *Appl. Phys. Lett.* 71 (10), 1-3 (1997)
- 10) ”有機化合物のスペクトルによる同定法” 第5版、83-152, R. M. Silverstein G. C. Bassler and T. C. Morrill 著、荒木峻、益子洋一郎、山本修訳、東京化学同人 (1992)
- 11) J-C. Schrotter, A. Cardenas, M. Smaih, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, 4, 195-204 (1995)
- 12) J. Liverge, P. Barboux, M. T. Vandenborre, C. Schmutz and F. Taulelle, *J. Non-Cryst. Solids* 147&148 (1992) 18-23
- 13) Y. Abe, *Phosphorus Lett.*, No. 20 3-8 (1994)

14) 阿部良弘、New Glass, Vol., 12, No. 3 28-34 (1997)

第3章 表面形状制御による薄膜の高機能化

第1節 はじめに

ゾルゲル法によるガラスの合成では、金属アルコキシドなどの出発原料の加水分解・重縮合反応によってガラスの網目構造を溶液中に形成し、この網目構造の移動度が反応系全体からより小さいスケールに向かって不可逆的に凍結されてゆく、いわゆるゾルーゲル転移を伴っている。金属アルコキシドを主原料として調製したゾル溶液中には、通常多量の水や有機溶媒などが含まれており、目標のガラスを得るためには最終的にはこれらの水や有機物を系外に全て排出する必要がある。このゾルーゲル転移の過程では、網目構造の形成と共に、脱水、脱アルコール反応が起こっており、網目相と水あるいは溶媒相との相分離が起きている¹⁾。相分離過程のどの段階でゾルーゲル転移が起こるかによって、ゲル中に凍結される構造は異なったものとなり、重縮合反応の速度が一定の場合には、次の3つの典型的な場合が考えられる²⁾。

- ①ゲル形成よりも相分離が早く起こる場合：通常の液-液分離の場合と同様、比重の大きい相が沈降し小さい相が浮上した上下二重相となり、やがて重合体に富む相が先にゲルとなる。重合体が少ない相は二次相分離を起こして重合体粒子を析出する場合もある。
- ②ゲル形成と相分離が並行して起こる場合：相分離過程の途中で形成される構造がゲルのmorphologyとして凍結される。ゲルの形成が相分離に対して早く起こるほど、相分離過程初期の細かい構造を凍結することができる。
- ③ゲル形成が相分離より早く起こる場合：ゲル中に発達することができるドメインは、ゲル網目よりも細かいもののみであり、移動度が制限されるために相分離による構造はかなり乱れた形態を示す。

実際のゾルゲル反応においては、出発溶液の組成を調整して、溶液に含まれる各成分間の相互溶解性を変化させたり、重合速度を変化させることによって、ゲル

形成に対して相分離の起こるタイミングを変えることができる。重合度が増加するほど、あるいは相互溶解性が増すほど、相分離に対してゲル形成が早く起こるようになり、①から③の状態へと移行する。

従って、これらの現象を基に、ゾルゲル法では反応過程を上手く制御すれば、ガラス網目相と水あるいは溶媒相との分相を利用した多孔質材料を合成する可能性や様々な微細な表面構造をもつ薄膜を創製する可能性があり、ゾルゲル法独自のこの特徴を有効に活用した新規な機能性材料を開発できる可能性がある。

本章では、この考えに基づき、重合度（分子量）のことなる2種類のシリカ重合体が混在した溶液で成膜を行うという方法³⁾を使って、薄膜の構造や微細表面形状の制御を試み、新規機能性薄膜の開発を検討した。

参考文献

- 1) 中西和樹、第125回ニューセラミックス懇話会研究会資料（1997）
- 2) K. Nakanishi, N. Soga, J. Non-Cryst. Solids, 139, 1-13（1992）
- 3) 山崎誠司、高橋修、荒井宏明、特開平5-147976

第2節 シリカ薄膜の表面形状制御法と低反射ガラスへの応用

1. 緒言

これまでゾルゲル法によって様々な機能性薄膜が検討されており、それらの中には既に商品化され市場に出回っているものもある¹⁾。これらの機能性薄膜の多くは、その薄膜を形成する物質固有の、誘電特性、光学特性、機械特性などの物理的特性やあるいは化学的特性をそのまま利用して所望の特性を発現させたものであり、膜の構造や表面状態そのものを制御して新しい特性を発現させるという試みは比較的少ない。

ゾルゲル法で得られるシリカガラスの構造制御に関しては、Nakanishiら^{2)~9)}によって非常に多くの報告がなされているが、薄膜の構造制御に関するものは比較的少なく、反射防止膜の作製を目的とした数件の報告がある。例えば、Thomasら¹⁰⁾あるいはYoldasら¹¹⁾は、テトラエトキシシラン (TEOS)、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を原料としてシリカ薄膜を作製し、この膜をさらにフッ酸でエッチングして多孔質化して低反射性能を発現させている。またMukherjeeら¹²⁾は、 $84\text{SiO}_2 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O}$ 組成のガラス薄膜を基板上に作製し、これを分相させた後酸処理をして、 B_2O_3 成分リッチな相を溶出して多孔質膜を作製し、0.1~0.2%の低反射特性を発現させている。さらにHara¹³⁾は、スラブレザー用保護膜として、TEOSとメチルトリエトキシシラン (MTES)、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ の混合溶液からシリカゲル膜を作製し、この膜を酸素や窒素雰囲気中で多段階に焼成して、膜中にメチル基が残存した、屈折率が1.39と MgF_2 なみでかつ曲げ強度の高い低屈折率膜を作製している。

近年我々は、TEOSとMTESからそれぞれ調製した分子量の大きく異なる2種類のゾルを混合して成膜することで、膜の表面形状や表面構造が制御できることを見出した¹⁴⁾。本報告では、この表面形状を変化させるための制御因子とそ

のメカニズムを調べ、さらにこの方法を用いて酸エッチングや多段階の雰囲気焼成など複雑な工程を経ずに、1回の成膜と焼成で低反射膜を作製する方法を検討した。

2. 実験方法

TEOS 1 molに対して、あらかじめ塩酸を加えてpH2に調製した水を4 mol加え、これを60℃で3時間以上加熱還流して調製したゾルAと、MTES 1 molに対し上記の水3 molを加え60℃で3時間以上加熱還流して調製したゾルBとを混合し、これに種々の溶媒を加えて溶質濃度が $0.1 \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ となるように希釈してコーティング溶液とした。調合フローを図2.1に示す。このときゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したゾルAおよびゾルBのポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)は、それぞれ30000~50000および2000~4000であった。ゾルAとゾルBの混合比を変化させて、得られる膜の表面形状を観察し、また希釈溶媒として、メタノール、 CH_3OH 、エタノール、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、1および2-プロパノール、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、1-ブタノール、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 、1-ペンタノール、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 、1-ヘキサノール、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ 、および酢酸エチル、 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ を選び、溶媒の種類と表面形状との関係を調べた。

成膜は、清浄なソーダライムガラス基板にディッピング法で行った。成膜後は約200℃で仮焼成し、さらにその後約600℃で10分間焼成を行った。

得られたシリカ薄膜の表面形状をSEM(日立製作所製S-4500)で観察した(細孔径の測定はSEM像をコンピューターで画像処理して約1500nm \square 内の平均径を求めた)。膜厚と屈折率はエリプソメーター(溝尻光学製DVA-36VW)で測定した。成膜時には、温度を一定に保ったまま湿度を変化させて、湿度と表面形状の関係について調べた。また一旦調合したコーティング溶液で数日間継続して成膜し、溶液の経時変化と表面形状との関係についても調べた。

またシリカ薄膜の焼成温度による構造変化を調べるため、FT-IR(パーキ

ンエルマー社製、Paragon1000) で赤外吸収の変化を調べた。さらに、表面形状を制御することによって得られる、屈折率の低いシリカ薄膜の応用として、ソーダライムガラス基板上に単層の低反射膜 (ガラスの両面にコーティング) を作製し、可視域の分光反射率を分光光度計 (日立製作所製U-4000) で調べた。

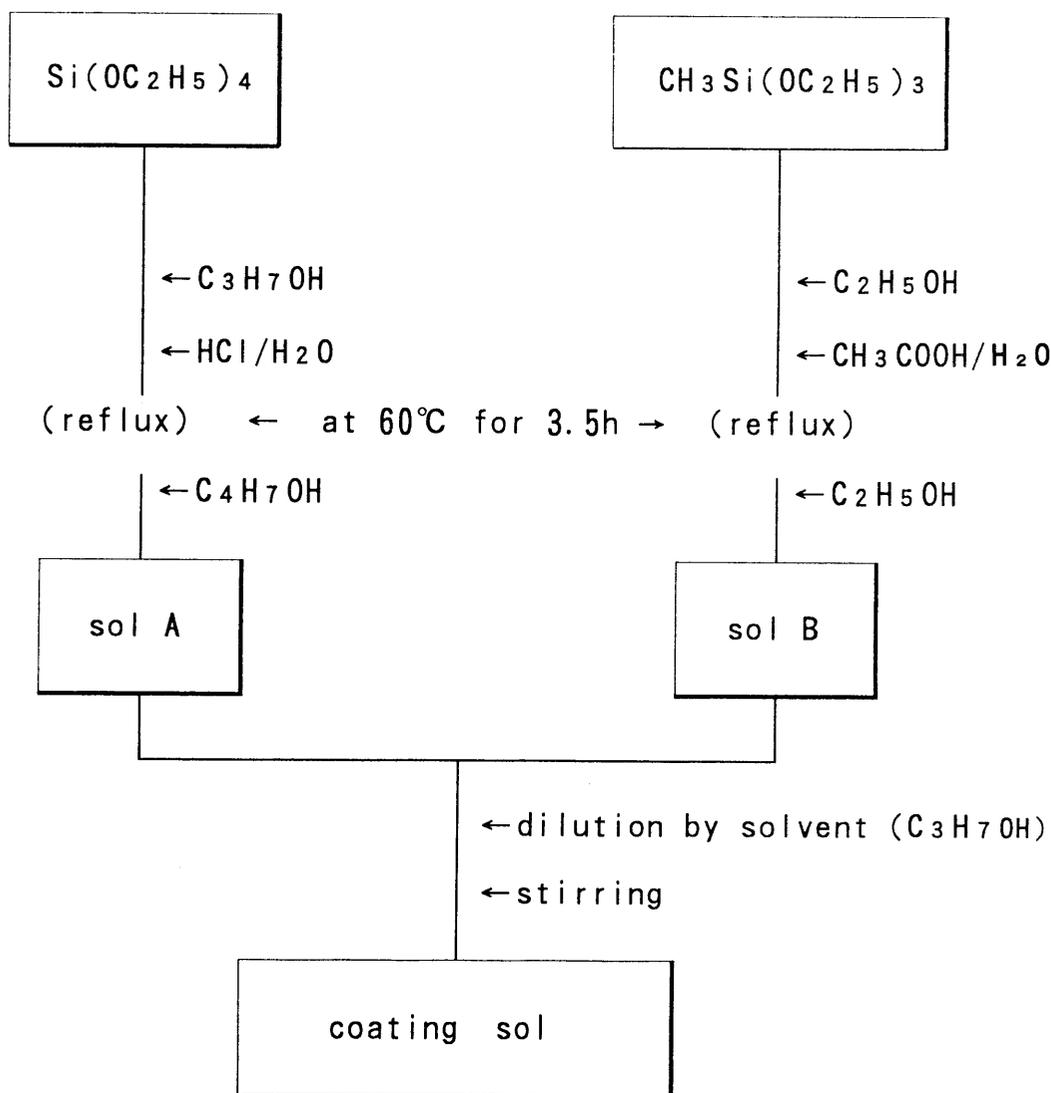


Fig. 2.1 Procedure of preparation of the coating solution

3. 結果および考察

3. 1 ゼルAとゼルBの混合比と薄膜の表面形状

ゼルAに対するゼルBの混合モル比 r ($=$ ゼルB/ゼルA) を変化させると、得られる薄膜の表面形状は、 $0 < r \leq 2.5$ で平滑、 $2.5 < r \leq 5$ で微細孔状、 $5 < r \leq 7.5$ で凹凸状、 $7.5 < r \leq 13$ で凸状、 $13 < r$ で平滑と変化した。図2.2には25℃、57%RHの雰囲気中で成膜した薄膜の、種々の表面形状のSEM像を示す(図中のバーは1500nmを示す)。

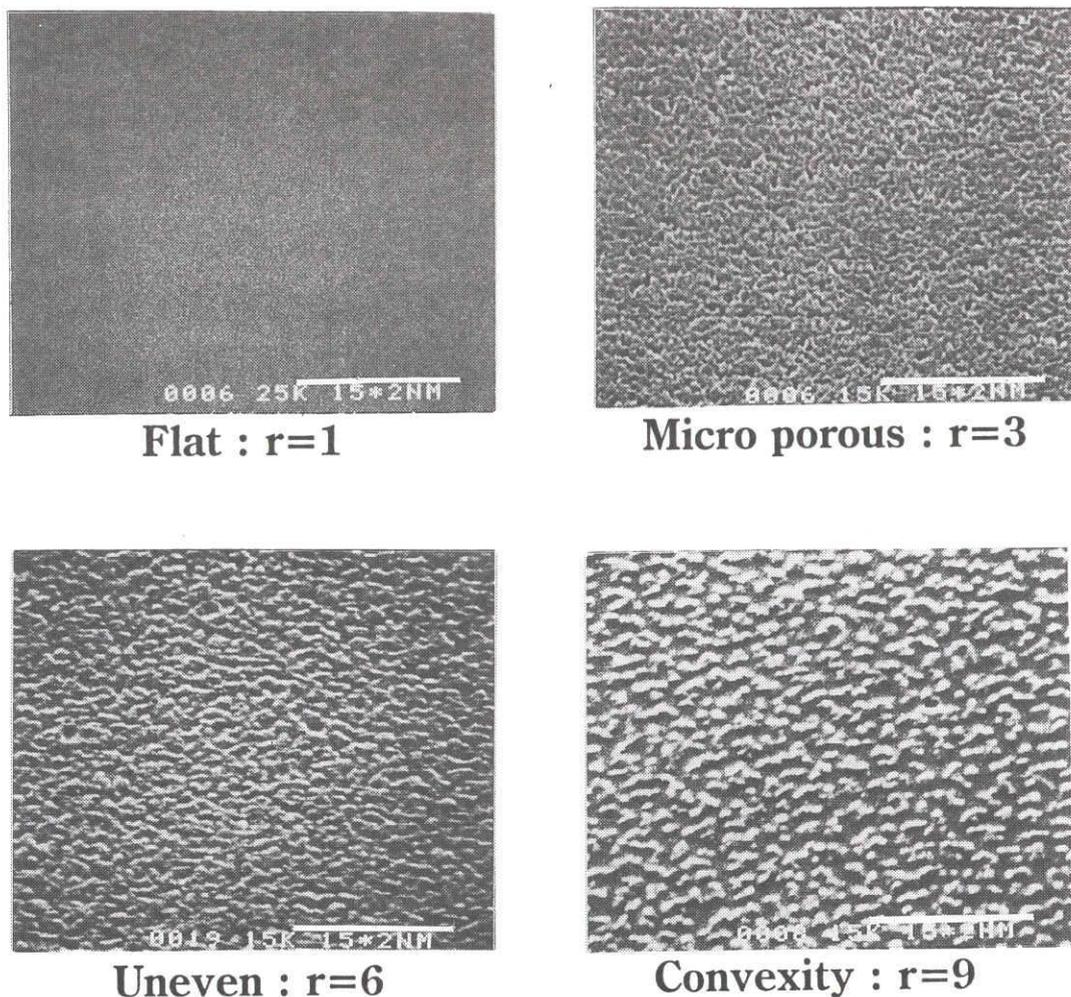


Fig. 2. 2 SEM photographs of the typical surface morphology

また図 2.3 には $r = 4$ ($2.5 < r \leq 5$) で得られた微細孔表面形状の倍率を上げた SEM 像を示す (図中のバーは 600 nm を示す)。図からは微細孔の様子がより明瞭に観察できる。

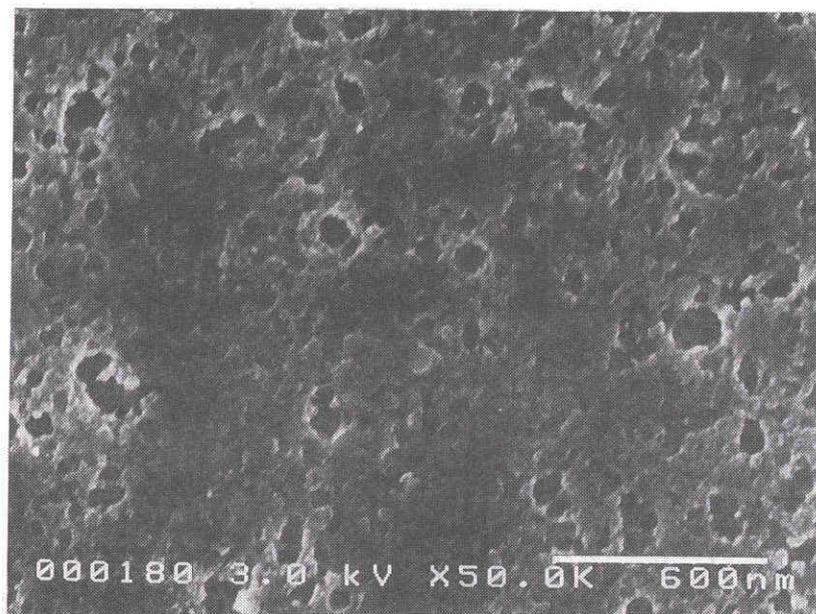


Fig. 2. 2 SEM photographs of the micro porous surface morphology

平滑以外の表面形状が得られた $2.5 < r$ の場合、 r が大きくなるにつれて、 $2.5 < r \leq 5$ では微細孔の径が、 $5 < r \leq 7.5$ では凹凸形状が、 $7.5 < r$ では凸形状がそれぞれ大きくなる傾向が認められた。

これらの膜のうち、微細孔状の表面形状をもつ薄膜は、屈折率が最も小さいもので約 1.40 と通常のシリカ薄膜の 1.45 に対して 0.05 低下していた。仮にこの薄膜がシリカ相と空気相とのコンポジット材料になっているとすると、空気の屈折率 1.00、シリカ相の屈折率 1.45 を代入すると、計算上の気孔率は約 12% となる。これに対し、微細孔状以外の平滑、凹凸、凸形状の膜では、屈折率はほぼ 1.45 で通常のシリカ薄膜と同じであった。このように微細孔をもつ膜では、微細孔の径をさらに大きくして気孔率を上げることができれば、現在単層低反射膜として一般的に用いられている MgF_2 より (屈折率 = 1.39) 見掛の屈折率が低い、新規な単層の低反射膜が形成できる可能性がある。

3. 2 希釈溶媒と微細孔の径との関係

微細孔状の表面形状を発現した組成域のうち、 $r = 3.5$ の場合の、希釈溶媒の種類とSEM像をコンピューターで画像処理して見積もった微細孔の平均径との関係を図2.3に示す。図には希釈濃度が $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合と $0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合の2種類を示した。微細孔の径は希釈濃度によって変化した。希釈濃度が一定の場合には、1-ないし2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノールを溶媒に用いた場合に比べ、これらの溶媒より蒸気圧の高いエタノール、酢酸エチル、メタノールを用いた場合の方が小さくなる傾向を示した。この結果は、TEOSを出発原料として作製したバルク状のシリカゲルについて、溶媒を変化させてその空隙率を調べた大野ら¹⁵⁾の結果と一致している。大野らは、溶媒として分子量が大きく蒸気圧の小さなアルコールを用いるか、そのようなアルコールを添加した溶媒を用いてゾル溶液を調製すると、平均細孔径および空隙率の大きなドライゲルが得られることを報告している。

この結果から、より大きな微細孔径を得るためには、希釈溶媒に1-ないし2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノールを用いると良いことがわかった。

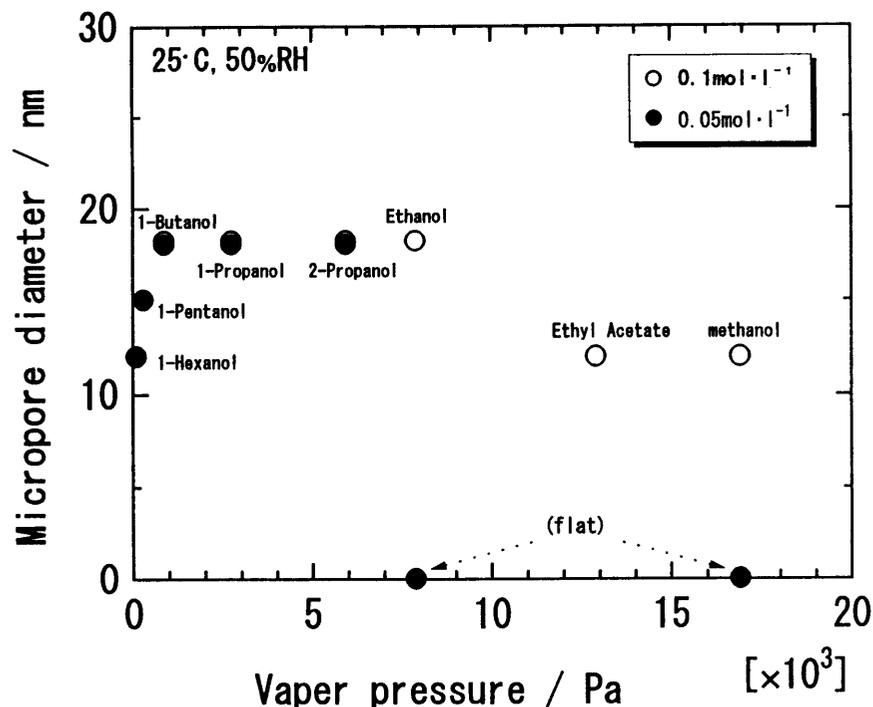


Fig. 2. 3 Relation between the kind of solvent and the pore size

3. 3 成膜環境と微細孔径の関係

3. 2の結果をもとに、ゾルAとゾルBの混合比 $r = 3.5$ で、希釈溶媒を1-ブタノールとした場合の、成膜時の相対湿度と得られる微細孔の径との関係を図2. 4に示す。図には、相対湿度を30%から70%まで変化させた場合の結果を示している。

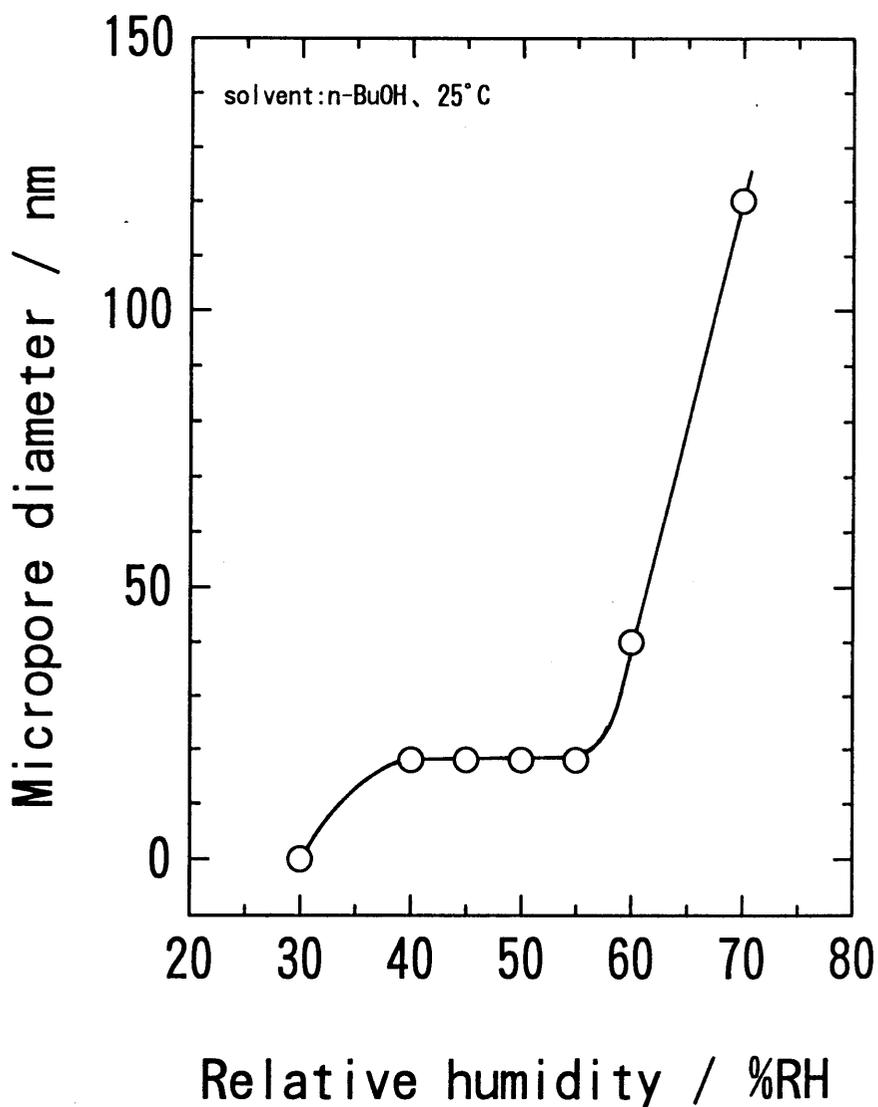


Fig. 2. 4 Relation between the pore size and the relative humidity

相対湿度が30%と低い場合には、微細孔形状は発現せず表面形状は平滑になった。相対湿度が40%以上で微細孔形状が発現し、55%までは径が約20nmとほとんど変化しなかった。しかし55%以上では相対湿度の上昇に伴って微細孔径は急激に増加し、70%になると径は100~150nmと非常に大きくなった。この相対湿度50%付近からの微細孔の径の増加曲線は、ガラス表面の水の吸着曲線に非常に似ており、微細孔が大きくなる原因は、高湿度域でのゲル薄膜の乾燥速度や溶媒の蒸発潜熱による結露などと密接に関係していると考えられる。

この実験結果から、同一組成の溶液であっても成膜時の湿度を制御することによって、微細孔の径がかなりの範囲で任意にコントロールできることがわかった。

3.4 溶液の経時変化と屈折率の関係

$r = 3.5$ の溶液を調整後、1日目、2日目、7日目に成膜を行って得られたシリカ薄膜の、屈折率の変化を図2.5に示す。なお調製した溶液は成膜時以外は容器の上部をサランラップでしっかりと覆い溶媒の蒸発を防いで室温保管した。

屈折率は、日数が経過するにつれて徐々に低下し、7日経過後には $n = 1.36$ と屈折率が非常に低い薄膜となった。これは薄膜の微細孔径がより大きくなっているためであり、溶液の構造が徐々に経時変化していることを示している。すなわち、4官能のTEOSから調製したゾルAは、加水分解、脱水縮合によって3次元の網目構造を作りやすく、7日間の経時変化によって、平均分子量が初期の30000~50000からさらに巨大化していると思われるのに対し、分子中に反応不活性のメチル基(-CH₃)を1つ持つMTESから調製したゾルBは、脱水縮合が進行し難いため巨大分子化せず、ゾルAとゾルBとの平均分子量の差は、調合初期よりさらに広がっており、このことが後述するようにより大きな径を持つ微細孔形状を発現させている原因であると思われる。

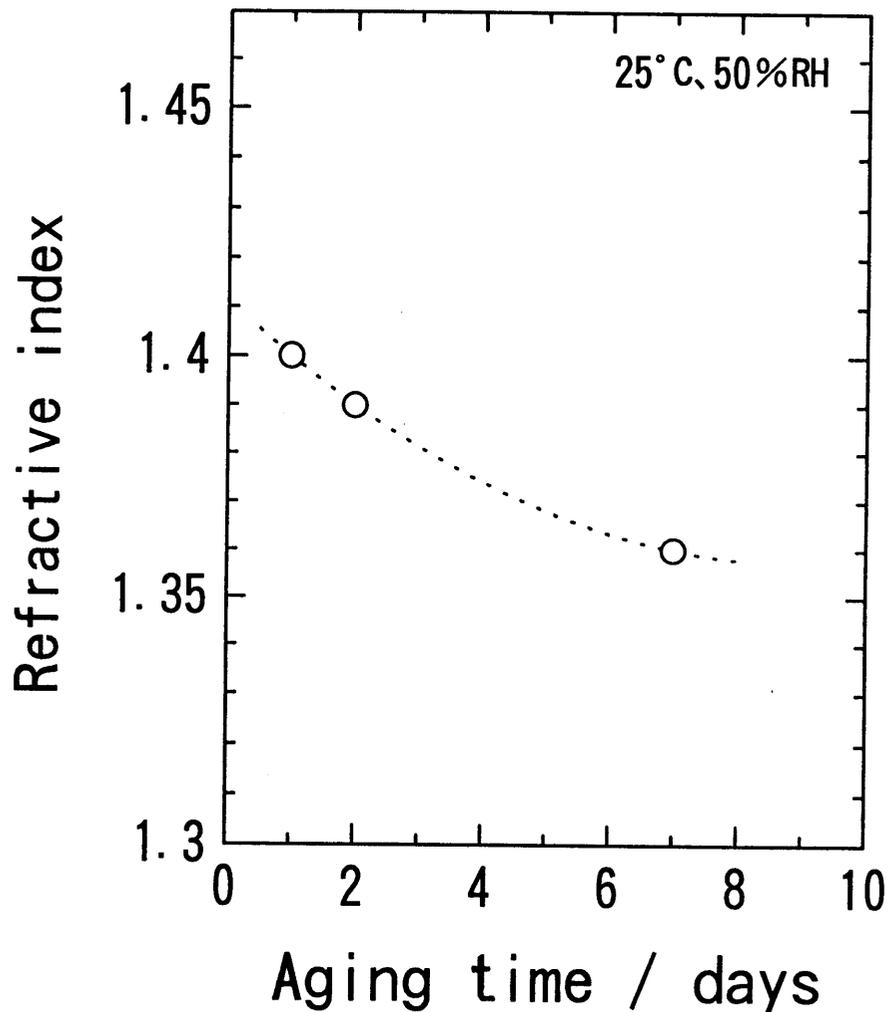


Fig. 2.5 The refractive index of the silica film with $r=3.5$

3.5 微細孔の径と屈折率の関係

図2.6には、微細孔形状をもつシリカ薄膜の微細孔の径と屈折率の関係を示す。図には620℃で焼成したシリカ薄膜の場合(○)を示しており、約80nmの平均微細孔径を持つ膜では、屈折率が $n=1.27$ と非常に低く、3.1と同様の方法で計算するとこの薄膜の空隙率は約37%と考えられる。また図中には1点であるが、この膜を500℃で焼成した結果(●)も示した。この500℃で焼成した膜では、屈折率が $n=1.23$ とさらに低い値を示した。この膜の見掛の空隙

率は約50%で、シリカ相と空気相とが1:1に混じったコンポジット材料となっている。またこの屈折率 $n = 1.23$ はソーダライムガラスの屈折率 $n = 1.52$ の平方根の値であり、ソーダライムガラス表面の反射率を0にする理論屈折率である。

この微細孔の径が大きくなるにつれて、屈折率は急激に低下(見掛の空隙率が増大している)しているということから、このシリカ相と空気相とのコンポジット材料は、単に薄膜の表層部のみに径の大きな微細孔が存在しているのではなく、深さ方向にも微細孔が分布している構造をとっていると考えられる。

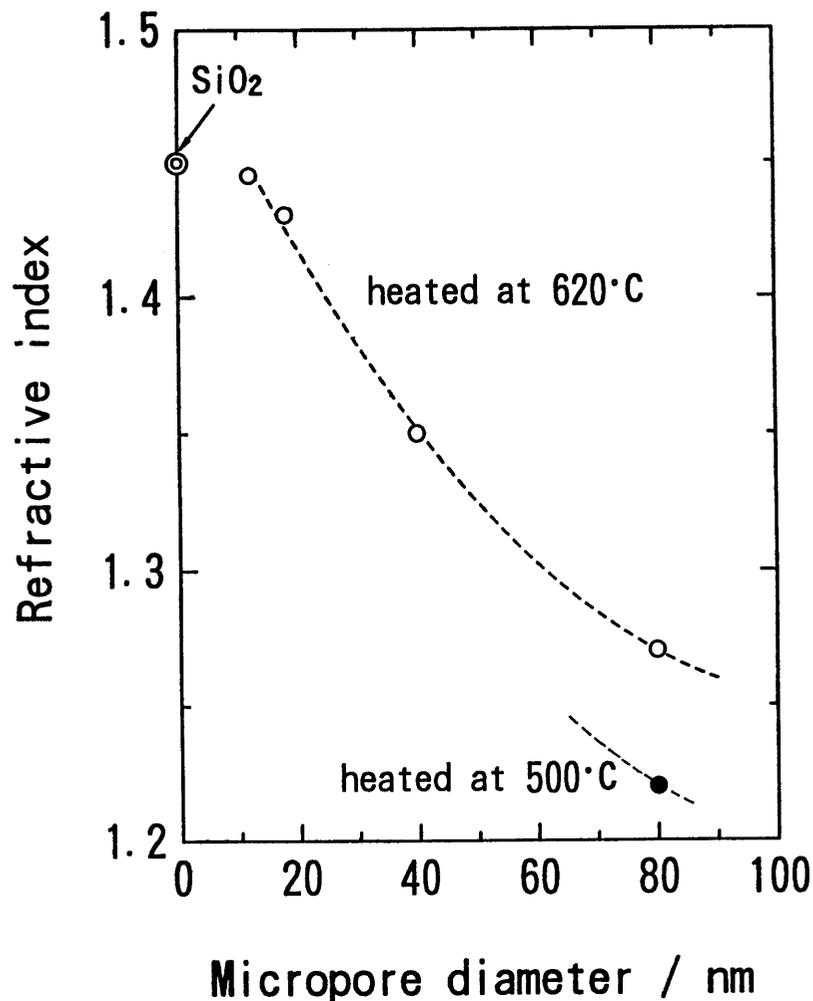


Fig. 2.6 Relation between the pore size and refractive index of the silica film with a microporous surface

しかしながら図 2.7 に示した微細孔を持つ薄膜の膜厚と屈折率との関係では、膜厚が増えるに従って屈折率が僅かに増加しており、前述の空気相とのコンポジット構造は常に薄膜の深さ方向全体に広がっているわけではなく、一定の限界があることをも示している。これら 2 つの事実から、この薄膜の構造は、Yoldas¹¹⁾ が膜の表面をフッ酸エッチングして作製した低屈折率のシリカ薄膜で提案したような、微細孔の径が表層から膜中に向かって徐々に小さくなり深さ方向に屈折率分布を持った薄膜となっているか、あるいは膜全体が屈折率 $n = 1.23$ より低い上層と、 $n = 1.45$ のシリカ層（下層）との 2 層構造を持っており、薄膜の干渉によって見掛の屈折率 $n = 1.23$ を発現しているかのいずれかであると考えられるが、今後さらに検討を行い明らかにしていきたい。

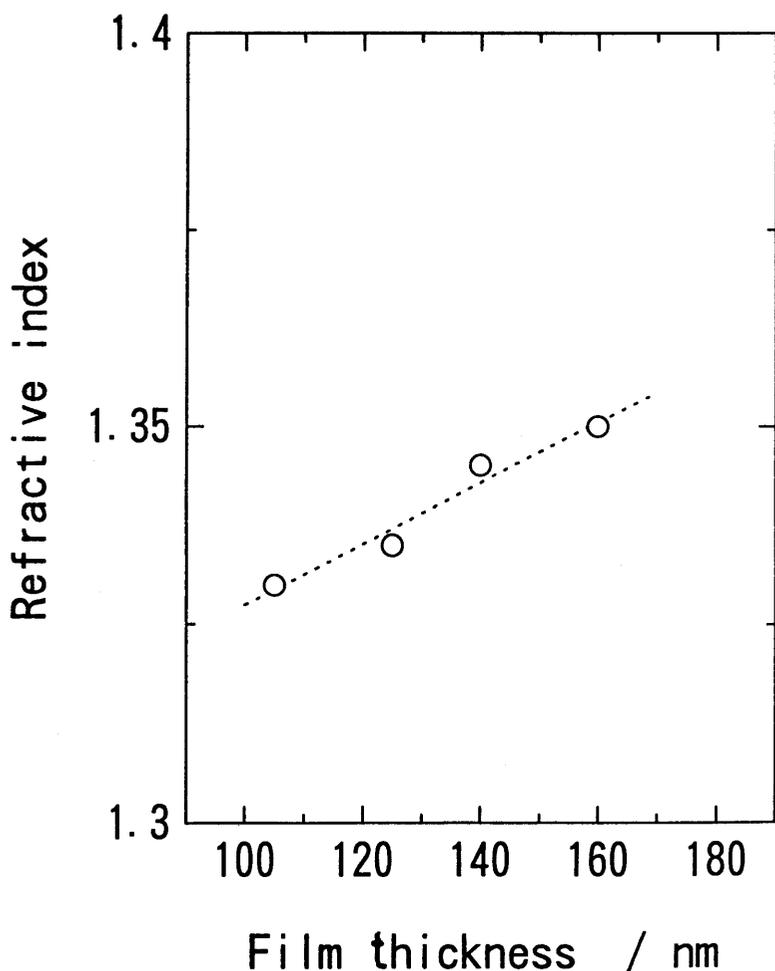


Fig. 2.7 Relation between the refractive index and film thickness of the silica film with $r=3.5$

3. 6 種々の表面形状発現のメカニズム

以上の結果から、TEOSを出発原料として調製した比較的大きい重量平均分子量 (M_w) を持つゾルAと、MTESを出発原料として調製した比較的小さい重量平均分子量を持つゾルBとを混合した溶液を使って得られるシリカ膜の表面形状が様々に変化する原因は、相分離と結びつけて考えることができる^{2)~4)}。すなわちTEOSとMTESから調製した2種類のゾルを混合した溶液で成膜をした場合、ゲル薄膜中では、3官能のMTESから得られたシリカ重合体 (MTES重合体) と、4官能のTEOSから得られたシリカ重合体 (TEOS重合体) とが共重合してシリカ網目を形成するが、MTESが疎水基のメチル基 ($-CH_3$) を持っているため、メチル基の局所的な会合によって網目中に微細な空隙を生じやすい。rが小さい場合は、膜中のTEOS重合体の割合が多いため、この微細な空隙が少なく緻密な構造がとれるのに対し、rが大きくなるに従って (網目中のMTES重合体の割合が増えるに従って) メチル基の量が増えて空隙率が徐々に増し、また空隙のサイズも徐々に大きくなるものと考えられる。

前述の結果では、 $r = 5$ を境に薄膜の構造が異なっている。 $r \leq 5$ の場合、 $r \leq 2.5$ ではTEOS重合体の割合が多く、薄膜は空隙が少ない緻密な連続網目構造をとっているのに対し、 $2.5 < r \leq 5$ ではTEOS重合体を中心とした連続網目構造はゲル膜全体に広がってはいるものの、空隙 (微細孔) の多い構造となっていると考えられる。この微細孔の内部には疎水性のメチル基が集まっているため、微細孔は疎水性となって水が存在できず、アルコールなどの溶媒が多く含まれている。このように疎水基が高濃度で存在する細孔は毛管力が非常に低く¹⁶⁾、また乾燥過程で収縮し難くいため、焼成後にも微細孔の形状が凍結されるものと考えられる。この微細孔が膜の構造全体に存在することは、3.5で示したように $2.5 < r \leq 5$ ではシリカ薄膜の屈折率が1.45より小さい値をとることから確認できる。図2.8に、 $r = 4$ の溶液でシリカガラス基板上に作製したゲル膜を、種々の温度で加熱した場合のFT-IR曲線を示す。さらに図2.9には、それらの温度で加熱した膜の、SEM像を示す。FT-IRの結果から、 2900 cm^{-1} 付近に認められるメチル基の吸収が 700°C に加熱した薄膜ではほぼ消滅してお

り、またSEM像からも、700℃で加熱した薄膜は表面の微細孔が消滅し、緻密化が起きていることが確認できる。

これに対し、 $5 < r$ では平均分子量の小さいMTE S重合体の割合が増し、薄膜中のシリカ網目構造はTEOS重合体でなくMTE S重合体とその中心構造を形成するが、所々に巨大なTEOS重合体が共重合した構造となっており、このため凹凸状の表面形状となるものと考えられる。

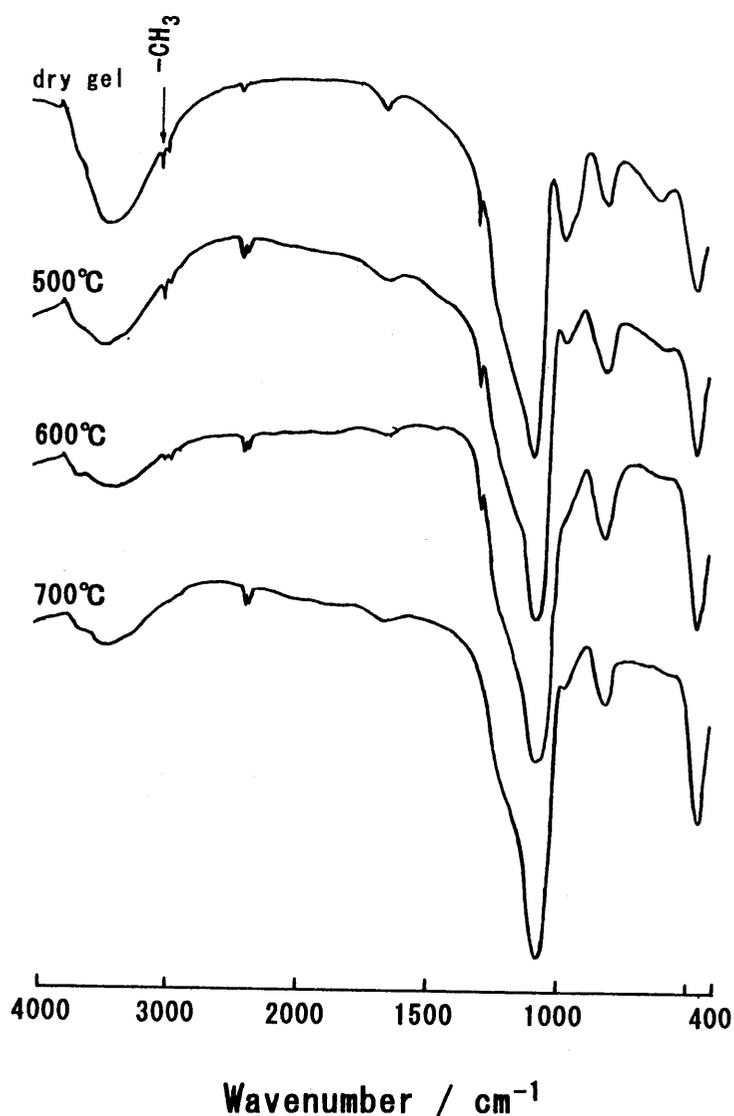


Fig. 2. 8 FT-IR spectra of silica film with $r=4.0$ heated at various temperature

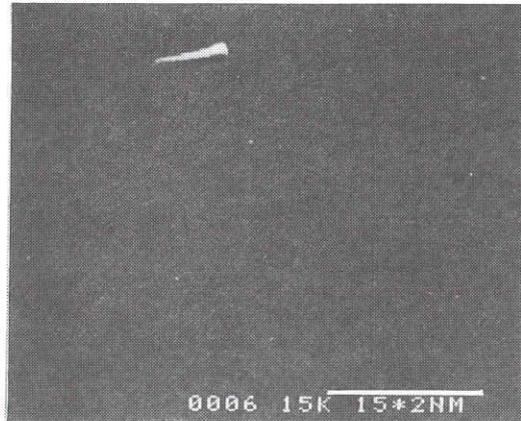


Fig. 2.9 SEM photograph of silica film with $r=4.0$ heated at 700°C

3.7 単層低反射膜の作製

上記の $2.5 < r \leq 5$ で得られる薄膜の応用として、単層低反射薄膜の形成を討した。

一般に、ガラス表面に単層膜を形成して波長 λ での反射率をなくすためには、以下の(1)、(2)式の条件を満たす必要がある。すなわち、

$$n_1 \cdot d_1 = \lambda / 4 \quad [\text{位相条件}] \quad \text{--- (1)}$$

$$n_1 = n_g^{1/2} \quad [\text{振幅条件}] \quad \text{--- (2)}$$

例えば、基板がソーダライムガラス ($n = 1.52$) で、可視域の反射を抑えた場合は、反射主波長 λ を人間の目の視感度が最も高い 555 nm とすると、屈折率 $n_1 = 1.52^{1/2} \approx 1.23$ 、膜厚 $d = 110 \sim 115 \text{ nm}$ の薄膜を形成すれば良い単層で低反射特性を得る場合には、従来実用的な物質で最も屈折率が低い MgF_2 ($n = 1.39$) が使われていたが、低反射効果が十分でないため、現在では一に3層以上の薄膜を積層し干渉を利用して所望の低反射性能を発現させている。

本実験では、図 2.6 に示したように 500℃ で焼成したシリカ薄膜で既に $n = 1.23$ の低屈折率が得られているので、この膜を使ってソーダライムガラス上に膜厚が 112 nm の薄膜を形成して低反射ガラスを作製した。得られた低反射ガラスの分光反射特性を図 2.10 に示す。この低反射ガラスは可視光反射率 (D_{65} 光源) は約 0.2% であり、可視域全域にわたって反射率が低下していることが確認できる。なお図には、 MgF_2 薄膜を形成して作製した単層低反射ガラスの結果も示しており、本実験で得られた低反射ガラスが、従来の MgF_2 を用いた単層低反射ガラスより低反射性に優れていることがわかる。このように、微細孔構造をもつシリカ薄膜を形成して得られた単層低反射ガラスは、反射色調も刺激純度が低いニュートラル色であった。

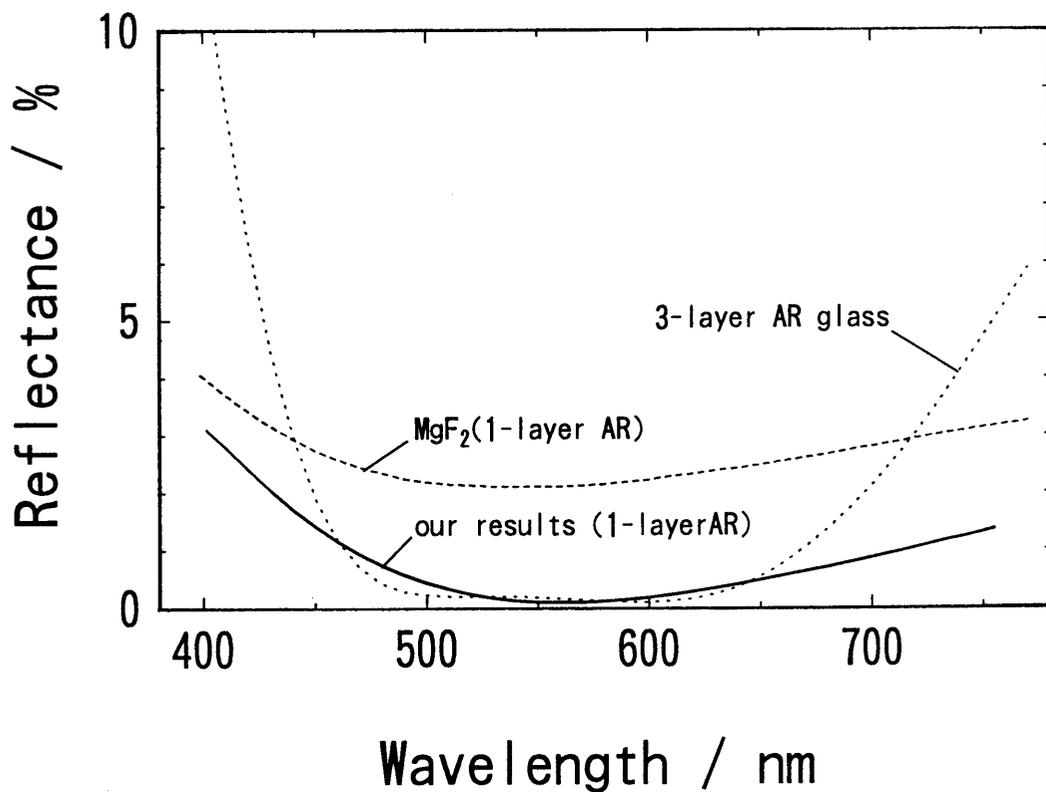


Fig. 2.10 The reflectance of the low-reflective glasses

4. 結論

テトラエトキシシラン (TEOS) を出発原料としたポリスチレン換算の重量平均分子量が 30000~50000 のゾル A と、メチルトリエトキシシラン (MTES) を出発原料とした重量平均分子量が 2000~4000 のゾル B とを混合して調製した溶液でシリカ薄膜を作製し、以下の結果を得た。

- 1) ゾル A に対するゾル B の混合モル比 r ($=$ ゾル B / ゾル A) によって膜の表面形状や構造が変化し、 $r < 2.5$ で平滑、 $2.5 < r \leq 5$ で微細孔状、 $5 < r \leq 7.5$ で凹凸状、 $7.5 < r \leq 13$ で凸状、 $13 < r$ で平滑な膜となった。
- 2) 薄膜の表面形状が変化する理由は、ゾル B が持つ疎水性のメチル基が局所的に会合して薄膜の構造中に微細な空隙を生じ、薄膜中で網目相と微細な空隙中の溶媒相との分相が起こっているためであると思われる。
- 3) $2.5 < r \leq 5$ で得られる微細孔状の表面形状をもつ膜は、溶媒の種類や成膜時の雰囲気湿度などの成膜条件と焼成温度を制御するだけで、従来のように酸エッチングなどの複雑な工程を経ることなく屈折率がコントロールできた。またこの方法で、単層低反射膜の理論値である $n = 1.23$ の薄膜を得た。
- 4) ソーダライムガラス基板上に $n = 1.23$ の薄膜を形成したところ、可視光反射率が 0.2% で反射色調の刺激純度が低いニュートラル色の低反射ガラスが得られた。

参考文献

- 1) 牧田研介、「ゾルゲル法によるガラスの表面処理」New Glass, vol.8, No.3 (1993)
- 2) K. Nakanishi, N. Soga, J. Am. Ceram. Soc., 74, 2518-2530 (1991)
- 3) H. Kaji, K. Nakanishi, N. Soga, Proceedings of the International Conference on Science and Technology of New Glasses, eds. S. Sakka and N. Soga,

93-98 (1991)

- 4) K. Nakanishi, N. Soga, *J. Non-Crust. Solids*, 139, 1-13 (1992)
- 5) K. Nakanishi, N. Soga, *J. Non-Crust. Solids*, 139, 14-24 (1992)
- 6) K. Nakanishi, N. Soga, *J. Non-Crust. Solids*, 142, 36-44 (1992)
- 7) K. Nakanishi, N. Soga, *J. Non-Crust. Solids*, 142, 45-54 (1992)
- 8) K. Nakanishi, N. Soga, H. Matsuoka, N. Ise, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 971-975, (1992)
- 9) H. Kaji, K. Nakanishi, N. Soga, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1, 35-46 (1993)
- 10) J. M. Thomas et. al, *Laser Induced Damage in Optical Materials*, Bulder 205 (1984)
- 11) B. E. Yoldas, D. P. Partlow: *Appl. Opt.* 23, [9] 1418 (1984)
- 12) S. P. Mukherjee, W. H. Lowdermilk: *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 177 (1982)
- 13) K. Hara, T. Inazumi, Izumitani: *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 490 (1988)
- 14) 例えは特開平5-147966
- 15) 大野正善、山田武、高戸範夫、*窯業協会誌*, 94 [7] ,644-650 (1986)
- 16) 作花済夫、*ゾルゲル法の科学*、アグネ承風社, 35-51 (1988)

第3節 SiO₂薄膜の表面形状制御と撥水処理ガラスへの応用

1. 緒言

ゲル体の微細構造の制御方法として、これまで相分離を利用する方法が検討されており、バルクの多孔質化や細孔径の制御に関して多くの興味深い報告がされている^{1) - 3)}。また、この制御方法は、触媒の担持体、ガスクロマトグラフ用の充填材などとしてすでに実用化されている。この相分離を利用して、薄膜の表面形状や微細構造を制御できるようになれば、新しい機能性薄膜が創製できる可能性がある。第3章第2節では、テトラエトキシシラン (TEOS)、Si(OC₂H₅)₄とメチルトリエトキシシラン (MTES)、CH₃Si(OC₂H₅)₃から、それぞれ分子量の大きく異なる2種類のゾルを調製し、これらを混合したゾルを用いて薄膜を形成することで、膜の表面形状や表面構造を制御できることを見だし、さらに、この方法を利用して作製した見掛けの屈折率 $n = 1.23$ のシリカ単層膜が、可視光反射率 < 1% の優れた低反射性能を示すことを確認した⁴⁾。本節では、この新しい表面形状制御法で作製したシリカ薄膜について、その表面形状 (特に凹凸形状) の大きさと、コーティングゾルの組成および成膜条件との関係を調べた。さらに表面形状を凹凸状に制御したシリカ薄膜を、自動車や建築用の撥水処理ガラスとして応用するため、フルオロアルキルアルコキシシランを加水分解させた撥水剤を塗布して撥水処理ガラスを作製し、その耐久性を調べた。

2. 実験方法

2.1 シリカ薄膜の作製

TEOS 1 mol に対して、あらかじめ塩酸を加えて pH 2 に調製した水を 4 mol 加え、60 °C で 3 時間加熱還流してゾル A を調製した。また、MTES 1 mol に対し

て上記の水 3 mol を加え、60℃で3時間加熱還流してゾルBを調製した。このとき、GPC（東ソー製HLC-8020）で測定したゾルAおよびゾルBのポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、それぞれ30000～50000および2000～4000であった。ゾルAとゾルBの酸化物に換算した混合mol比 r (=ゾルB/ゾルA) を、1～9まで変化させた混合ゾルを調製し、これにイソプロピルアルコールを加えて、溶質濃度が0.15 mol/lとなるように希釈してコーティング溶液とした。

成膜は、清浄なソーダライムガラス基板にディッピング法で行った。成膜後は約250℃で約5分間乾燥し、さらに約600℃で10分間焼成してシリカ薄膜を得た。また成膜時に雰囲気湿度を変化させて作製した膜について、その表面形状と湿度との関係を調べた。

2. 2 薄膜の表面形状の観察

得られたシリカ薄膜の表面形状をSEM（日立製作所製S-415）およびAFM（セイコー電子工業製SPI-3700）で観察した。AFM観察では、ガラス基板面に平行なある基準面に対して、測定面内の各測定点が、縦方向すなわち深さ方向の高さの絶対値として得られるため、測定面全体の平均粗さ（Ra値/nm）を求めることができる。従って、この測定から、各種の凹凸形状の薄膜の表面粗さを相対的に比較することができる。このRa値は、測定した各点の高さ $h(x, y)$ と基準面の高さ Z_0 との差の絶対値を測定面全体で平均して求めることができ、式(1)で表すことができる。

$$Ra = 1/S_0 \cdot \iint |h(x, y) - Z_0| dx dy \quad \dots (1)$$

ここで、 S_0 は測定面が理想平面であるとしたときの測定面の面積、 Z_0 は式(2)を満足する基準面の高さである。

$$\iint \{h(x, y) - Z_0\} dx dy = 0 \quad \dots (2)$$

本実験では、凹凸形状をもつ薄膜の表面粗さを示す R_a 値は、得られた A F M 像の $2.5 \mu\text{m}$ 平方の測定面に対して、各測定点における Z_0 の基準面からの偏差の絶対値を平均して求めた。

また得られた薄膜の緻密度を調べるため、屈折率をエリプソメーター（溝尻光学製 D V A - 3 6 V W）で測定した。

2. 3 撥水処理ガラスの作製と耐久性の評価

撥水液は、フルオロアルキルアルコキシシランの 1 種であるヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ に少量の硝酸水溶液を加え加水分解し、イソプロピルアルコールで希釈して調製した。この撥水液を、2.1 で作製した凹凸表面形状をもつシリカ薄膜に塗布し、約 200°C で乾燥して撥水処理ガラスを作製した。

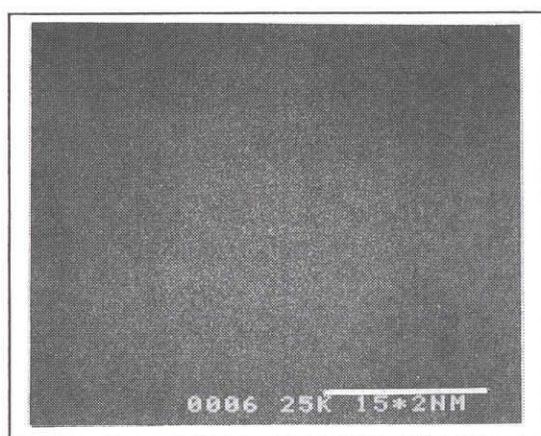
得られた撥水処理ガラスの実用上の耐久性を、トラバース摺動試験と紫外線 (U V) 照射試験で調べた。トラバース試験は、 $5\text{cm}\phi$ の底面にキャンバス布（綿帆布：J I S - 13102-1206 に指定）を張り付けた重り（荷重： $100\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）を撥水処理ガラスに載せ、水平に摺動させて、摺動回数と水に対する接触角 (θ) の変化との関係を調べた。接触角は、マイクロシリンジで $2\mu\text{l}$ の純水をガラス面に静かに載せ、ガラスと水滴とのなす角度を接触角計（協和界面化学製 C A - X 2 0 0）で測定した。U V 照射試験は、照射強度を一定 ($76\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) に調整した促進 U V 照射試験機（岩崎電気製 SUV-W11）を用いて、照射時間と θ の変化を調べた。

3. 結果および考察

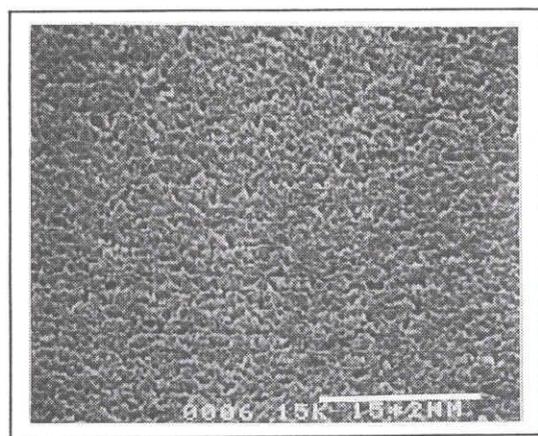
3.1 r と膜の表面形状の関係

r を変化させると、得られる薄膜の表面形状が変化した。 $r < 2.5$ の場合は平滑、 $2.5 \leq r < 5$ の場合は微細孔状、 $5 \leq r < 7.5$ の場合は凹凸状、 $7.5 \leq r$ の場合は凸状の薄膜がそれぞれ得られた。図 3.1 は、温度 25°C 、相対湿度 57% の雰囲気中で成膜した場合に、 $r = 1, 3, 6, 9$ のゾルで成膜して得られた薄膜表面の S E M 像を示す（図中のバーは 1500nm を表す）。表面形状が、 $r =$

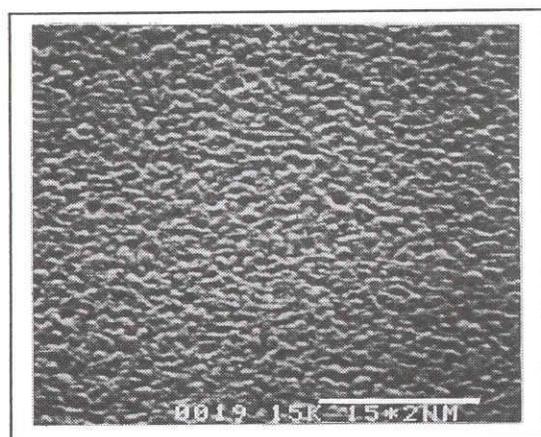
1で平滑、 $r = 3$ で微細孔状、 $r = 6$ で凹凸状、 $r = 9$ で凸状になっていることが分かる。また $2.5 \leq r$ の平滑な薄膜を除いて、 r が大きくなるに従って、 $2.5 \leq r < 5$ では微細孔の径が、 $5 \leq r < 7.5$ では凹凸形状のサイズが、 $7.5 \leq r$ では凸形状のサイズがそれぞれ大きくなった。



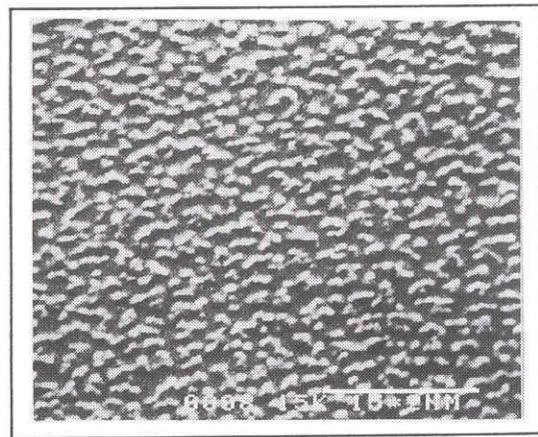
(Flat : $r=1$)



(Pit : $r=3$)



(Uneven : $r=6$)



(Projection : $r=9$)

Fig3.1 Composition dependence on the surface morphology

表面形状がこのように r の値によって変化する原因は、シリカ網目相と溶媒相との相分離と結びつけて考えることができる^{1) - 3)}。すなわち、TEOSとMTESから調製した2種類のゾルを混合した溶液で成膜した場合、ゲル薄膜中では、3官能のMTESから得られた重合体(MTES重合体)と、4官能のTEOSから得られた重合体(TEOS重合体)とが共重合してシリカ網目を形成するが、MTES重合体は疎水性のメチル基(-CH₃)を持っているため、親水性のゾル中では、メチル基どうしの局所的な会合によって、網目中に微細な網目の切れ目(空隙)を生じやすい。 r が小さい場合は、薄膜中のTEOS重合体の割合が多いため、この微細な空隙が少なく緻密な構造がとれるのに対し、 r が大きくなるに従って(網目中のMTES重合体の割合が増えるに従って)、空隙率が徐々に増加し、また空隙自身も徐々に大きくなると考えられる。

前述の実験結果では、 $r \leq 2.5$ の場合、薄膜は比較的緻密な構造をとっており表面形状も平滑であるのに対して、 $2.5 \leq r < 5$ の場合は、空隙のサイズはさらに大きくなって連通した微細孔を形成しているものと考えられる。この微細孔には、疎水性のメチル基が多数存在しているため、微細孔全体が疎水性となって水が存在し難く、アルコールなどの有機溶媒を多く含んだ溶媒相を形成している。このように疎水基が高濃度で存在する微細孔は毛管力が非常に低く⁵⁾、乾燥過程における収縮変形の程度が低いため、焼成後にも微細孔の形状がそのまま凍結されるものと考えられる。図3.2に、微細孔構造の概念図を示す。また連通した微細孔が薄膜の構造全体に存在することは、得られた薄膜の屈折率を比較することで確認できる。図3.3に、それぞれ $r = 1, 3, 6, 9$ の混合ゾルから得られた薄膜の屈折率を示す。シリカ薄膜の屈折率は通常約1.45であるのに対し、 $r = 3$ の薄膜では、約1.40となっており、空気の屈折率を1.0、シリカ相の屈折率を1.45とすると、計算上薄膜中には約11%の気孔が存在することになる。

r がさらに大きい $5 \leq r$ の場合は、ゲル構造中の4官能のTEOS重合体の割合が少なくなりMTES重合体が多くなるため、空隙率もさらに増えて微細孔構造が維持できなくなって、微細孔構造が崩れた凹凸形状を発現するようになる。

またさらに $9 \leq r$ になると、薄膜中の TEOS 重合体の割合が極端に少なくなつて、MTES 重合体の主構造の所々で巨大な TEOS 重合体が共重合した構造となるため、凸状の表面形状を発現するものと考えられる。

このように、それぞれ TEOS と MTES から調製した 2 種類のゾルを混合した溶液で成膜すると、ゲル化の過程でシリカ網目相と溶媒相（メチル基がリッチな疎水性空隙相）との相分離が起こるため、本実験で得られたような各種のシリカ薄膜の表面形状を発現するものと考えられる。

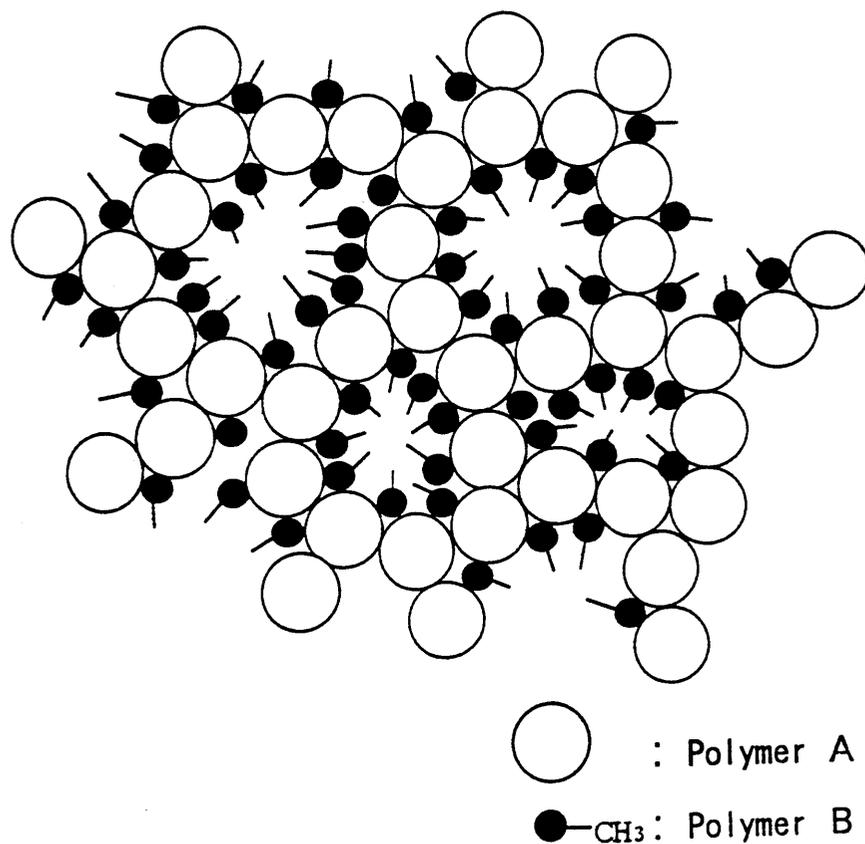


Fig. 3. 2 Schematic illustration of phase separation

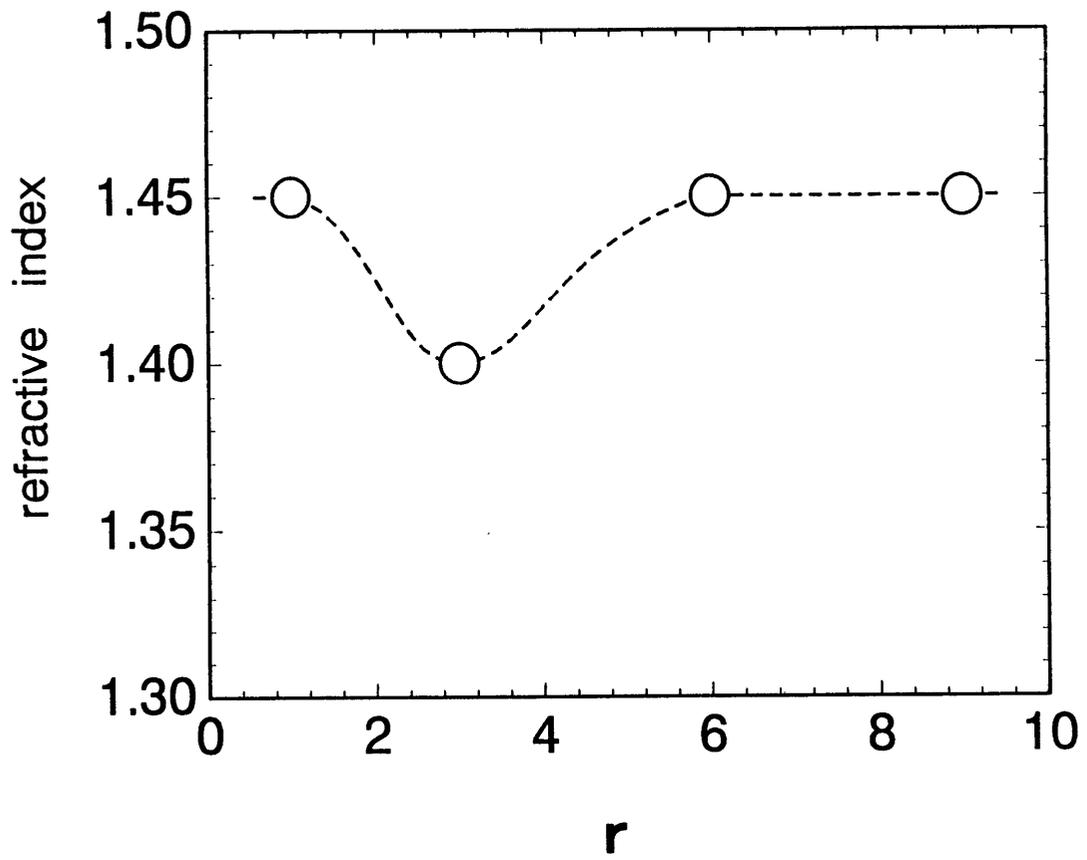


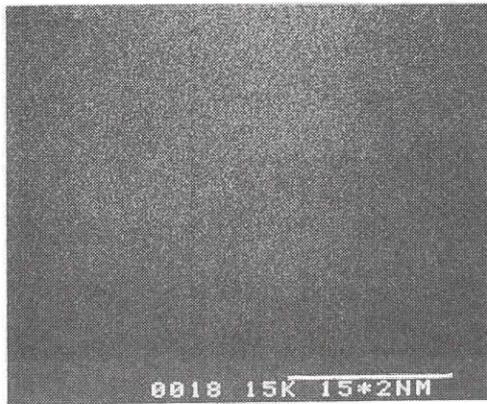
Fig. 3. 3 Relation between refractive index and r

3. 2 成膜雰囲気中の相対湿度と凹凸表面形状の関係

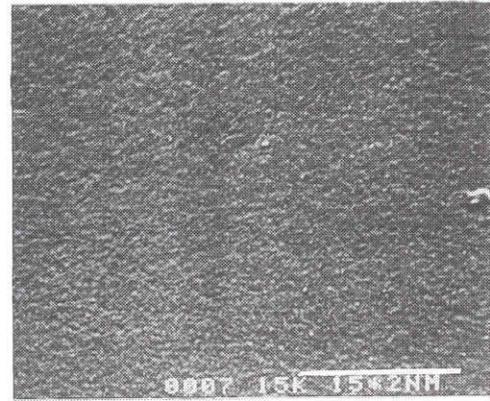
図3.4は、 $r = 6$ の溶液を用いて成膜するときに、雰囲気温度を 25°C に保ったまま、相対湿度を40%から63%まで変化させて得られた薄膜の表面形状のSEM像を示す。相対湿度が40%では、 $r = 6$ であるにも関わらず表面形状は平滑となったが、45%ではわずかに凹凸形状が発現しており、相対湿度が高くなるにつれて凹凸形状が徐々に大きくなった。これは相対湿度が低い場合は、成膜後直ちに溶媒が蒸発してゾルゲル転移の時間が極端に短くなるため、相分離が不十分なままゲル化して溶液状態が凍結された状態に近い平滑な表面形状を呈するのに対して、相対湿度が高くなるにつれて溶媒の蒸発は徐々に遅くなり、このために相分離が十分に進んで凹凸形状（Ra値）が次第に大きくなっていくと考えられる。

3. 3 凹凸形状シリカ薄膜の表面粗さ

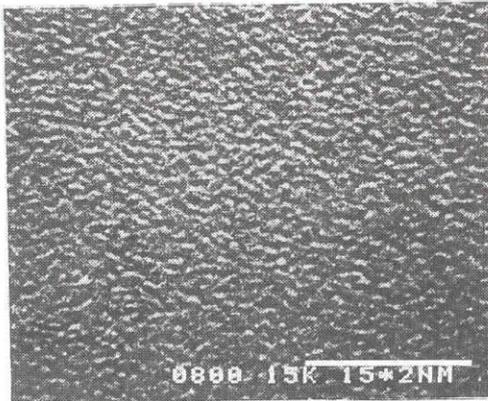
図3.5は、3.2で得られた薄膜の凹凸表面形状のAFM像を示しており、山部と谷部が明瞭に観察できる。図3.6は、さらに相対湿度を変えて作製したシリカ薄膜について、式(1)から求めた凹凸形状のRa値と相対湿度との関係を示す。成膜時の相対湿度とRa値の間には、明瞭な正の相関があり、このことから相対湿度を制御することにより、シリカ薄膜の凹凸形状の大きさ、すなわちRa値を制御できることがわかる。



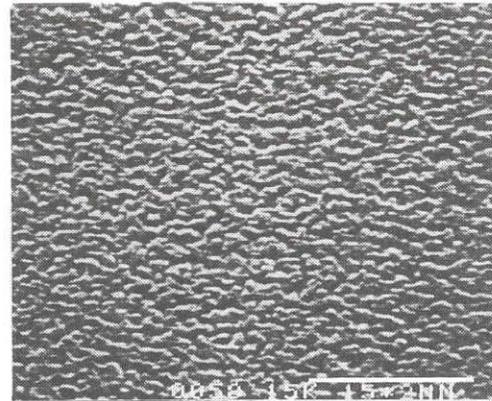
40%RH (flat)



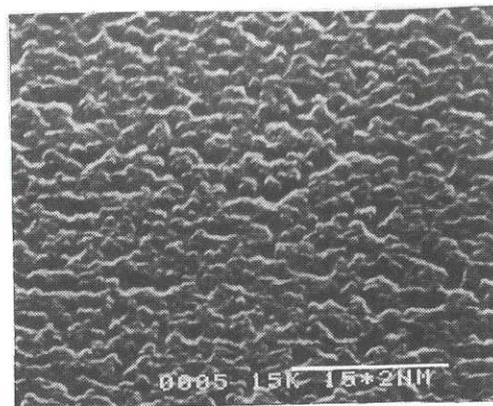
45%RH (uneven 1)



52%RH (uneven 2)



57%RH (uneven 3)



63%RH (uneven 4)

Fig. 3.4 Humidity dependence on the surface roughness

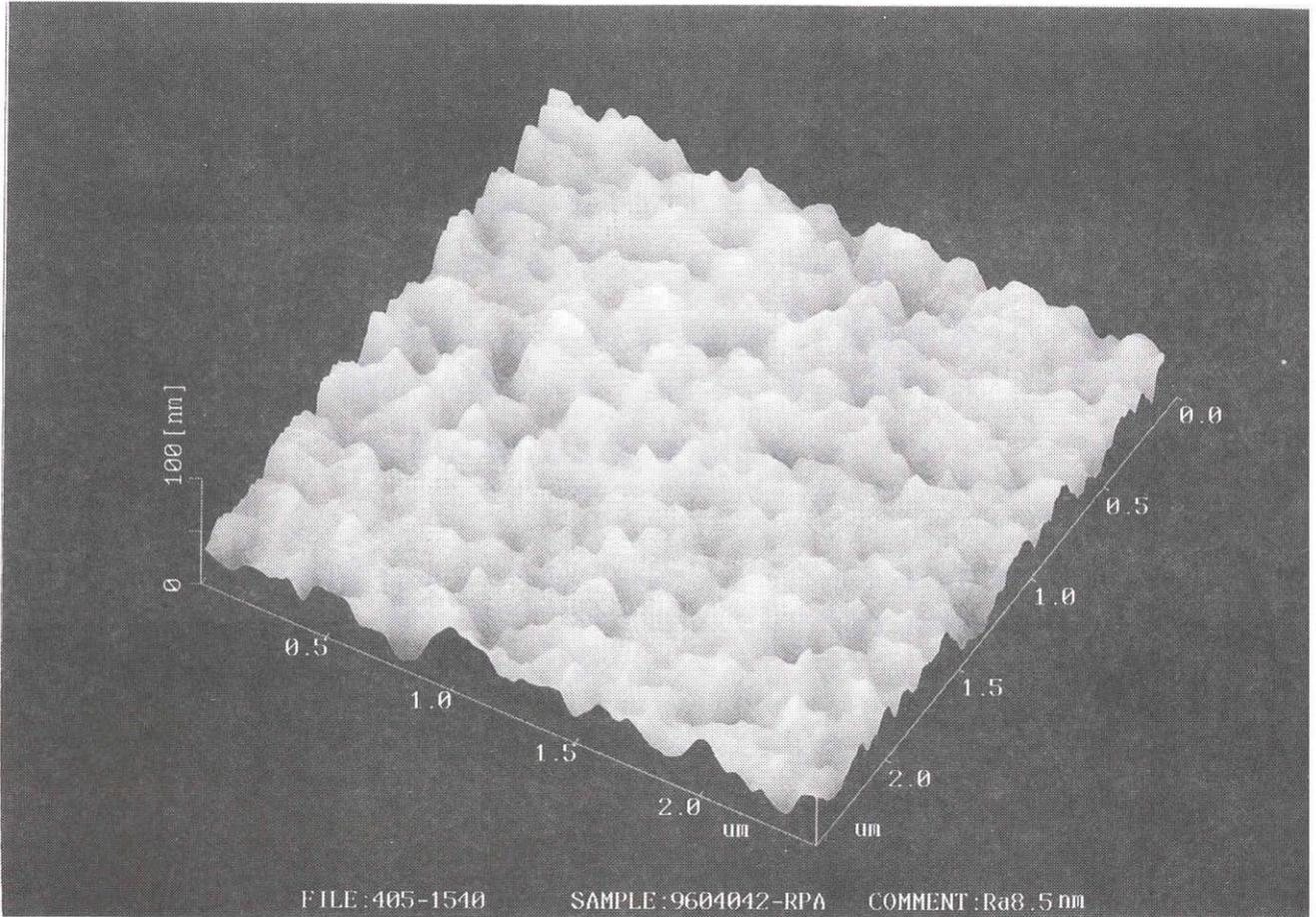


Fig. 3.5 Evaluation of the surface roughness by AFM

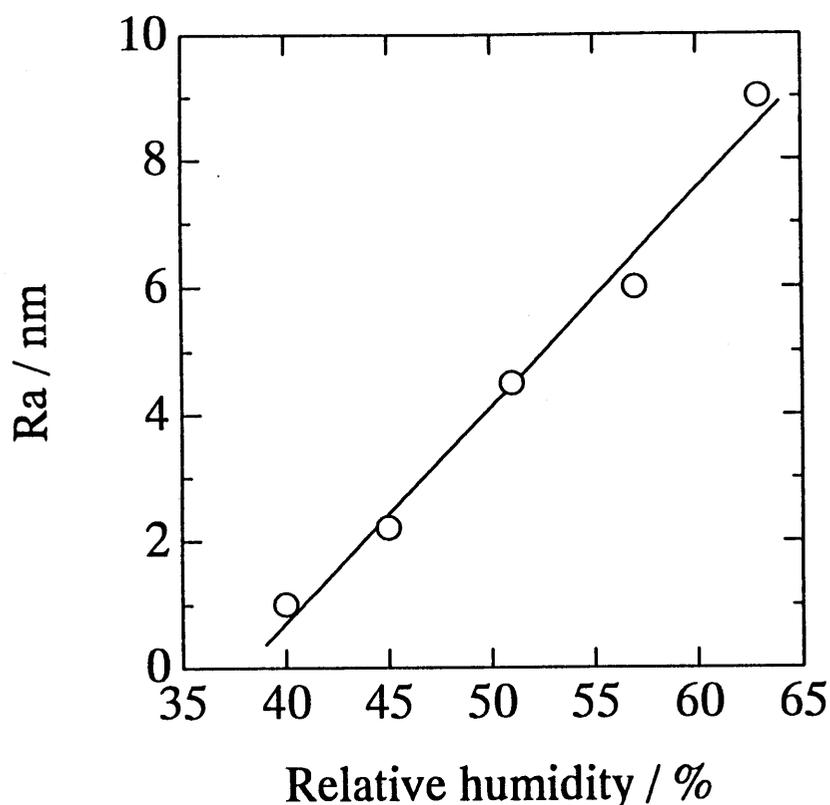


Fig. 3. 6 Relation between Ra and relative humidity on coating operation

3. 4 シリカ膜の撥水処理ガラスへの応用

本実験で得られた撥水処理ガラスは、25℃における純水に対する接触角が110°～113°であり高い撥水性を示した。

これまでにガラス表面にフルオロアルキルアルコキシシランの加水分解物を塗布して加熱する方法で、高い接触角をもつ撥水処理ガラスが作製できることが多く報告されており^{6), 7)}、さらに撥水剤とガラス基板表面との結合性を高めるため、シリカ系の薄膜を形成すると有効であることが知られている⁸⁾。本節で作製したシリカ薄膜は、微細な凹凸表面形状を有しているためにシラノール濃度が高く、撥水剤との結合性が高くなり、かつ凹部にも撥水剤が多く担持されるので、従来から提案されているものより高性能の撥水処理ガラスを作製できる可能性がある。

3. 5 撥水処理ガラスの耐久性

(1) 耐摩耗性

得られた撥水処理ガラスの実用的な強度を調べるため、トラバース摩耗試験を行った。図3.7は、Ra値が4.5nmの凹凸形状を有するシリカ薄膜表面に撥水処理を行って作製した撥水処理ガラスの結果を示す。また図には、清浄なソーダライムガラス基板に撥水剤を直接塗布した後、加熱して作製した撥水処理ガラスの結果も合わせて示す。直接ガラス基板上に撥水処理を行った場合(△)は、摺動回数が増加するにつれて接触角が徐々に低下した。すなわち、ガラス表面の撥水剤がキャンバス布で徐々に取り除かれていくことがわかる。一方、凹凸形状(Ra=4.5nm)を持つシリカ薄膜に撥水処理した場合(○)は、荷重の摺動回数が3000回後も接触角はほとんど低下せず、極めて高い耐摩耗性をもつことが確認できる。

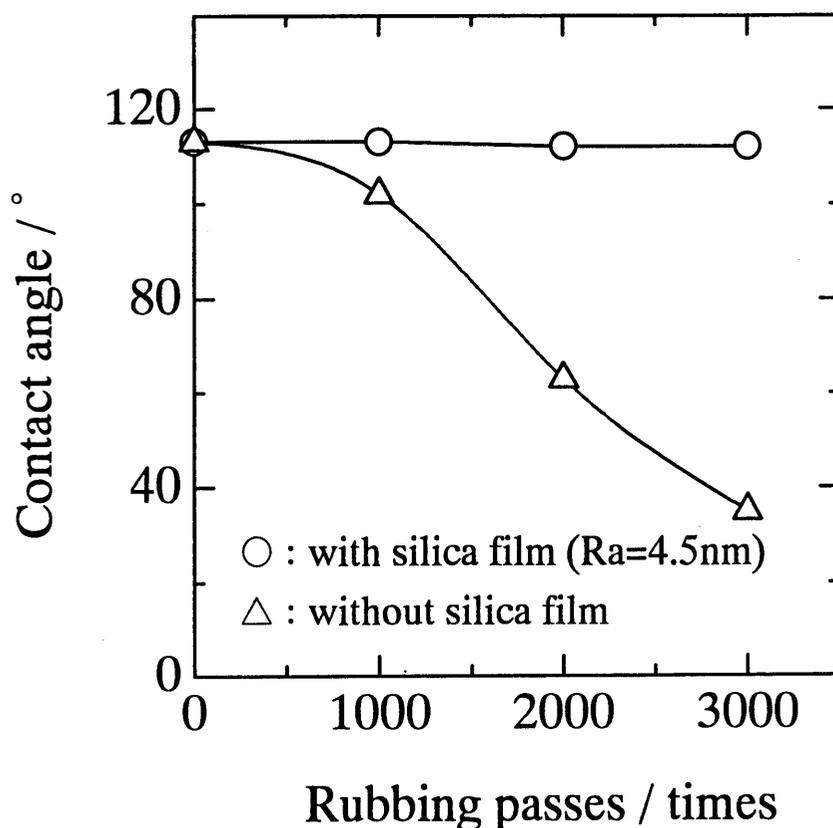


Fig. 3.7 Contact angle after traverse test

(2) 耐光性

撥水処理ガラスは多くの場合屋外で使用されるため、長期にわたって高い撥水性を維持することが必要であり、特に有機化合物である撥水剤が紫外線で劣化しないことが望ましい。図3.8は、撥水処理をしたシリカ薄膜表面のRa値と耐光性との関係を示す。ガラス表面に直接撥水処理をした場合(×)は、UV光照射を100~200h行うと接触角が大幅に低下したが、Ra=2.5nmの凹凸形状をもつ薄膜に撥水処理を行った場合(△)は優れた耐光性を示し、接触角が75°に低下するに要する時間は約500hで、直接処理した場合(150h)に比べると、耐光性が3倍以上も長くなった。このことから、凹凸形状のシリカ薄膜を用いることによって撥水性の維持性が大幅に向上することがわかる。さらにRa値の大きい(Ra=13nm)凹凸形状の膜(○)では、接触角が1000h経過後も90°以上であり、非常に高い撥水性を維持した。このように薄膜の表面形状のRa値を大きくすることが、撥水処理ガラスの耐光性の改善に極めて有効であることがわかった。

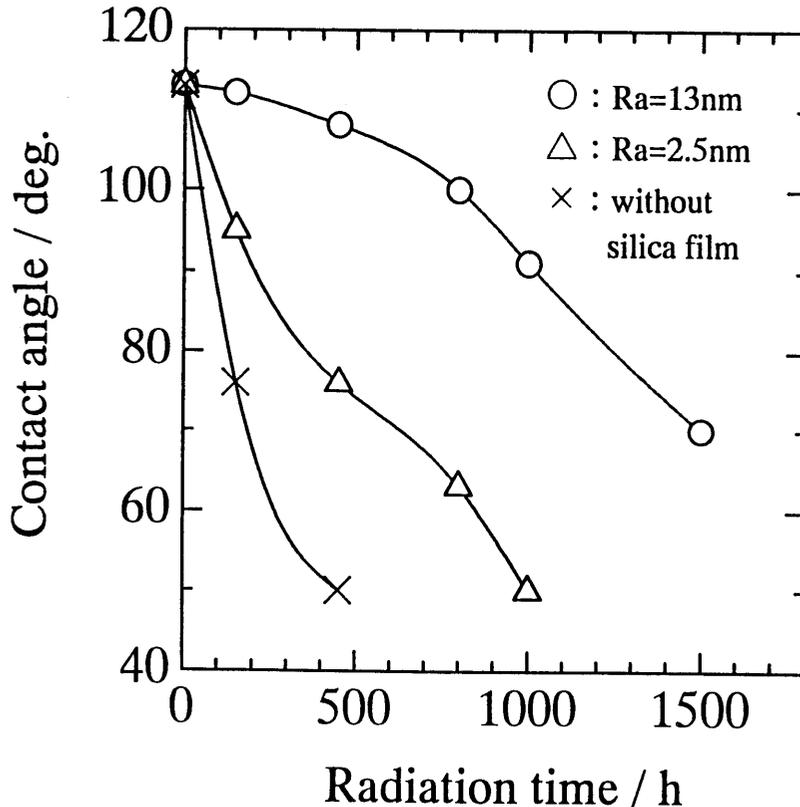


Fig. 3.8 Contact angle after accelerated UV radiation test

このことを確認するために、さらに種々の R a 値をもつ凹凸形状のシリカ薄膜に撥水剤を塗布して作製したガラスについて、800 h 照射後の接触角を求めた結果を図 3.9 に示す。R a 値と接触角とはほぼ比例関係にあり、高い耐光性を得るためには R a 値の大きい凹凸形状のシリカ薄膜を用いるとよいことがわかった。

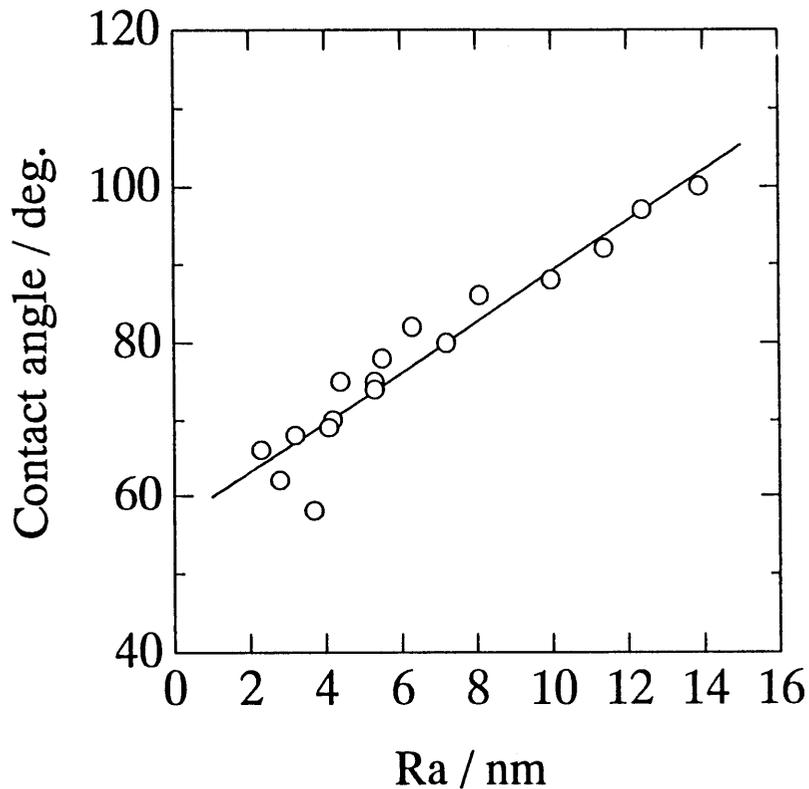


Fig. 3.9 Relation between Ra and contact angle after accelerated UV radiation test

このように、R a 値の大きい凹凸形状をもつシリカ薄膜上に撥水剤を塗布した場合、撥水層はシリカ薄膜の凹凸表面と直接シロキサン結合で固定化された極く薄い撥水層 1 と、フルオロアルキルアルコキシシランの重縮合体が主にシリカ膜の凹部分に多く担持された撥水層 2 とで形成されていると考えられる。トラバース摺動によって凸部の撥水層は徐々に摩耗されるが、凹部の撥水層は摩耗されずにそのまま維持されている。また、UV 光照射によって表面の撥水層は徐々に分

解されていくが、凹部には多くの撥水剤が担持されているので、撥水層1が完全に分解されるまでには長時間が必要となり、高い耐摩耗性と耐光性を発現すると考えられる。図3.10に、この概念を示す。

以上の結果から、Ra値の大きい凹凸形状をもつシリカ薄膜に撥水剤を塗布して得られた撥水処理ガラスは、自動車やビルの窓などに実用化できる高い耐久性を示すことがわかった。

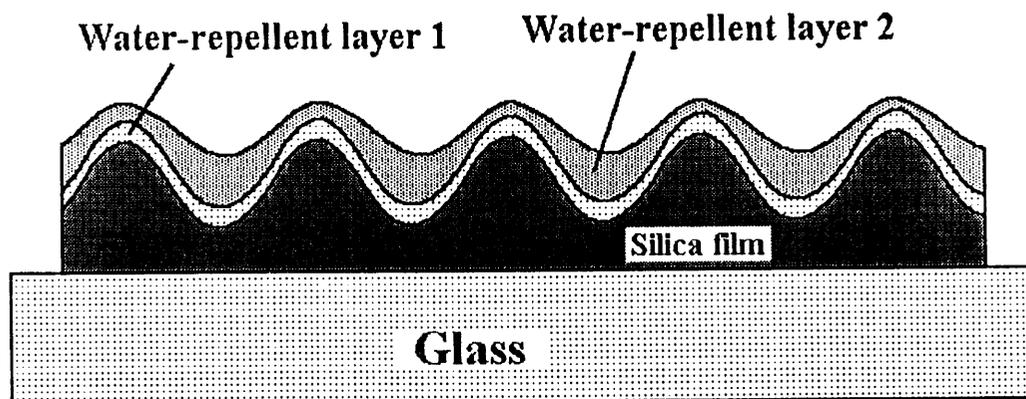


Fig. 3.10 Schematic diagram of the water-repellent glass

4. 結論

- 1) TEOSとMTESを出発原料として調製した2種類のゾルを混合して成膜を行い、平滑、微細孔状、凹凸状、凸状の表面形状をもつシリカ薄膜を得た。
- 2) 2種類のゾルの混合mol比 r が、 $r \leq 2.5$ の場合は平滑、 $2.5 \leq r < 5$ の場合は微細孔状、 $5 \leq r < 7.5$ の場合は凹凸状、 $7.5 \leq r$ の場合は凸状に変化し、 $5 \leq r < 7.5$ で得られる凹凸形状の大きさ (Ra値) は、成膜時の雰囲気相対湿度によって制御できることがわかった。また、このように表面形状が変化するのには、混合ゾル溶液から得られた薄膜が、ゲル化過程でシリカ網目相と溶媒相とに相分離するためであると推察された。
- 3) この凹凸形状を持つシリカ薄膜上に、フルオロアルキルアルコキシシランの加水分解物を塗布し乾燥して作製した撥水処理ガラスは、高い耐摩耗性と耐光性 (耐UV性) を示し、これらの耐久性は、Ra値に大きく依存することがわかった。

5. 参考文献

- 1) K. Nakanishi and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 10, 2518-2530 (1991)
- 2) K. Nakanishi and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, 139, 1-24 (1992)
- 3) K. Nakanishi and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, 142, 36-54 (1992)
- 4) 投稿中
- 5) 作花済夫、ゾルゲル法の科学、アグネ承風社, 35-51 (1988)
- 6) N. Yoshino, Y. Yamamoto, K. Hamano, and T. Kawase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 1754 (1993)
- 7) S. Yamazaki, H. Inaba, H. Sakai, M. Tatsumisago, N. Tohge, and T. Minami, *Proc. XV I. C. G. I.* 291-295 (1992)
- 8) Y. Hayashi, T. Yoneda, and K. Matsumoto, *日本セラミックス協会誌*, 102, 206-209 (1994)

第4章 総括

機能性薄膜の合成法として、既に気相法のPVDやCVD、液相法の化学沈殿法や溶液噴霧法などがよく知られているが、近年新たな液相法としてゾルゲル法が徐々に定着しつつある。ゾルゲル法は、液相での化学反応を利用してガラスやセラミックスなどの材料を合成する方法であるが、この中でも特に薄膜の合成に関して多くの研究がなされており、また実際の商品化例も多い^{1), 2)}。今後さらに様々な応用を目指して精力的な研究開発がなされていくとも思われるが、初期のゾルゲル法の研究開発では、最終的に得られる材料が、それまでに既に他の方法で合成されたものと同じ組成のガラスやセラミックスであったり、あるいはその材料がもともと持っている電氣的、機械的、化学的な特性をそのまま応用し、単に薄膜、繊維あるいは粉末などの形態を変えただけのものであったりする例が多かった。

これに対し約10年ほど前から、Ormosils³⁾に代表される有機-無機ハイブリッド材料のような、ゾルゲル法の特徴を生かした他の方法では作製できない新しい材料の合成が盛んに試みられるようになってきており、ゾルゲル法の新しい展開が期待されている。本研究では、この新しい材料の合成と同じ視点に立ち、従来ゾルゲル法の短所として考えられていた点を逆に特徴として生かした、ゾルゲル法でしかできない新しい機能性薄膜の合成について研究を進め、さらに実際の応用についても検討した。具体的には、ゾルゲル法で合成した材料中に水が残りやすいという特徴を生かし、逆に構造中に水を多く含ませたプロトン導電性の高いガラス薄膜の合成について検討した。またゲル化過程で材料中に微細な気孔が残りやすいという性質を生かし、微細孔や微小な分相構造を逆に残した新しい薄膜の合成について研究を進め、さらに得られた薄膜の具体的応用についても検討した。本論分では、第2章に高プロトン導電性薄膜の合成について、第3章では薄膜の分相構造制御およびmorphology制御について研究成果をまとめた。

すなわち、第2章ではリン酸を含むアモルファス酸化物薄膜を合成し、その電気的特性（プロトン導電性）を調べた。

第2章第2節ではリン酸を多く含むリン酸チタニウム薄膜について、

- (1) リンの部分加水分解物 $\text{PO} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-x}\text{OH}_x$ とチタンテトライソプロポキシド $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ とを出発原料として、組成比の異なる P_2O_5 - TiO_2 酸化物薄膜を作製し、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ の組成比 (mol比) が 7/3 の膜は、50～90% RH の湿度変化に対し、表面抵抗率が 30℃ で約 2 ケタ、50℃ で約 3 ケタ変化し、また 90% RH の高湿度中に長時間保持して加湿処理すると、表面抵抗率がさらに 1/2～1 ケタ低下することを確認した。
- (2) また 90 RH% で加湿処理した膜の体積抵抗率は、処理前の約 1/3 に低下し、FT-IR 測定の結果から加湿処理によって体積抵抗率が低下したのは、 3250 cm^{-1} の吸収に対応する分子状の水が構造中に取り込まれることによって、プロトン導電性が上がるためであることを確認した。

第2章第3節では、プロトン導電性を上げるための薄膜の組成と P の出発原料について調べ、

- (1) P の出発原料として P_2O_5 の部分加水分解物： $\text{PO} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-x}\text{OH}_x$ を用いて作製した P_2O_5 - TiO_2 系と P_2O_5 - SiO_2 系の 2 種類の酸化物薄膜では、 P_2O_5 - TiO_2 系よりも P_2O_5 - SiO_2 系の薄膜の方が高い感湿特性が得られることを確認した。
- (2) また同一組成の P_2O_5 - SiO_2 系薄膜では、P の出発原料としてそれぞれ P_2O_5 の部分加水分解物： $\text{PO} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-x}\text{OH}_x$ 、トリメチルフォスファート： $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、オルトリン酸： H_3PO_4 を用いて作製した 3 種類の薄膜を比較すると、オルトリン酸： H_3PO_4 を用いた場合に最も高い感湿特性が得られることを見出した。
- (3) また導電率も上記と同じ傾向を示しており、P の出発原料として H_3PO_4 を用いた $1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{SiO}_2$ 薄膜では、25℃、50% RH での導電率が $10^{-6}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、 P_2O_5 の含有量が少ないにも関わらず高い値を示すことが分かった。
- (4) また P の出発原料として、 $\text{PO} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-x}\text{OH}_x$ および H_3PO_4 を用いて作

製した $1P_2O_5 \cdot 9SiO_2$ 薄膜のうち、高い導電率が得られた薄膜には 1300 cm^{-1} 付近に $P=0$ の二重結合の吸収が認められており、これは $P=0$ の二重結合性が強くなることによって、プロトンの水素結合が強くなって移動度が上がり、このためプロトン導電性が上がるためであることがわかった。

第3章では、新たに見いだした薄膜の表面構造制御法について、メカニズムの検討結果と具体的応用について示した。すなわち、4官能のテトラエトキシシラン (TEOS) : $Si(OC_2H_5)_4$ を出発原料としたポリスチレン換算の重量平均分子量が $30000 \sim 50000$ のゾルAと、3官能のメチルトリエトキシシラン (MTES) : $CH_3Si((OC_2H_5)_3)$ を出発原料とした重量平均分子量が $2000 \sim 4000$ のゾルBとを混合して調製した溶液でシリカ薄膜を作製し、ゾルAに対するゾルBの混合モル比 r ($=\text{ゾルB} / \text{ゾルA}$)によって膜の表面形状や構造が変化し、 $r < 2.5$ で平滑、 $2.5 < r \leq 5$ で微細孔状、 $5 < r \leq 7.5$ で凹凸状、 $7.5 < r \leq 13$ で凸状、 $13 < r$ で平滑な膜となることを確認し、この薄膜の表面形状が変化する理由は、ゾルBに比べてゾルAが加水分解を受け易いことに起因しており、薄膜中で溶媒相と網目相との分相が起こっているためであることを示した。

第3章第2節では、これらの薄膜のうち、 $2.5 < r \leq 5$ で得られる微細孔状の表面形状をもつ膜について検討し、

- (1) この方法によれば、溶媒の種類や成膜時の雰囲気湿度などの成膜条件と焼成温度を制御するだけで、従来のように酸エッチングなどの複雑な工程を経ることなく薄膜の屈折率がコントロールでき、ソーダライムガラスの単層無反射膜の理論値である $n = 1.23$ の薄膜が得られることを見いだした。
- (2) また、この薄膜をソーダライムガラス基板上に形成すると、ほぼ理論通りの可視光反射率が 0.2% で、反射色調の刺激純度が低いニュートラル色の低反射ガラスが得られることを確認した。

第3章第3節では、 $5 \leq r < 7.5$ で得られる凹凸形状の薄膜について検討し、

- (1) 凹凸形状の大きさ (Ra値) は、成膜時の雰囲気相対湿度によって制御できることを確認した。

(2) また、この凹凸形状を持つシリカ薄膜上に、フルオロアルキルアルコキシシランの加水分解物を塗布し乾燥すると、従来得られていたものより高い耐摩耗性と耐光性（耐UV性）を示す高性能の撥水処理ガラスが得られることを見だし、これらの耐久性はRa値に大きく依存することを確認した。さらに、この方法で得られた撥水処理ガラスを、乗用車のフロントドアガラスとリアウインドウ用として応用開発し、実際に量産車に搭載されるに至った。

文献

- 1) 牧田研介、NEW GLASS, vol. 8, No. 3 (1993)
- 2) 牧田研介、ニューセラミックス, No. 8, 33-37 (1996)
- 3) H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, 73, 681-691 (1985)

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、終始ご親切かつご丁寧なご指導とご激励を賜りました名古屋工業大学 材料工学科 阿部良弘教授に心から謝意を表し、厚く御礼申し上げます。また適切なご指導とご助言を賜りました、名古屋工業大学 材料工学科 野上正行教授に心から謝意を表し、厚く御礼申し上げます。さらに、勉学および生活の両面にご親切なご助言を賜りました、名古屋工業大学 材料工学科 春日敏宏助教授に深く感謝いたします。

また、実験に協力していただきました本学大学院生 山本康輔氏、宮村浩一氏、長尾里築子氏、本学4年次祖父江優一氏、およびセントラル硝子(株)山崎誠司氏、赤松佳則氏、高松敦氏に感謝いたします。

最後に、本学で学ぶ機会を与えていただきましたセントラル硝子(株)取締役硝子技術開発部長 坂井洋彦氏、硝子研究所長 稲葉博司氏に厚く御礼申し上げます。

平成10年 牧田研介

著者発表の論文リスト

学位申請に用いた論文

論文における所在

- 1) "Sol-gel synthesis of high-humidity-sensitive amorphous P_2O_5 - TiO_2 films"

第2章第2節

Kensuke Makita, Masayuki Nogami, Yoshihiro Abe

J. Mater. Sci. Lett., 16, 550-552 (1997)

- 2) "ゾルーゲル法によるアモルファスリン酸チタニウム薄膜の合成と電気的特性"

第2章第2節

牧田研介、野上正行、阿部良弘

日本セラミックス協会学術論文誌、105 [7] 595-599 (1997)

- 3) "Fast proton-conducting P_2O_5 - ZrO_2 - SiO_2 glasses"

第2章第2節

Masayuki Nogami, Ritsuko Nagao, Kensuke Makita, and Yoshihiro Abe

Appl. Phys. Lett., 71 (10) 1-3 (1997)

- 4) "ゾルーゲル法によるプロトン伝導性アモルファスリン酸系薄膜の合成"

第2章第3節

牧田研介、野上正行、阿部良弘

日本セラミックス協会学術論文誌 (印刷中)

- 5) "Sol-gel preparation of silica films with controlled surface morphology and its application to low reflective glass"

第3章第2節

Kensuke Makita, Atushi Takamatsu, Seizi Yamazaki, Yoshinori Akamatsu, Yoshihiro Abe

J. Sol-Gel Sci. & Technol. (投稿中)

6) “ゾルゲル法でのシリカ薄膜表面形状制御と撥水処理
ガラスへの応用”

第3章第3節

牧田研介、赤松佳則、山崎誠司、甲斐康朗、阿部良弘

日本セラミックス協会学術論文誌、105 [11] 1012-1017 (1997)

その他（参考文献）

■ゾルゲル法関連

1) "ゾルゲル法で作製した遷移金属酸化物-シリカ系コーティング膜の光吸収"

山本雄二、牧田研介、神谷寛一、作花済夫、

窯業協会誌、91 [5] 222-229 (1983)

2) "Optical absorption of transition metal ions in silica coating films prepared by the sol-gel technique"

Sumio Sakka, Kanichi Kamiya, Kensuke Makita, Yuji Yamamoto

J. Mater. Sci. Lett., 2, 395-396 (1983)

3) "Development of HUD combiner for automotive windshield application"

Akimasa Hattori, Kensuke Makita, Shigeru Okabayashi

Proceedings of the international society for optical engineering
by the society of photo-optical instrumentation engineers, vol. 1168,
272-282 (1989) San Diego, California

4) "ゾルゲル法によるガラスの製造"

牧田研介

資源処理技術、第37巻、第2号（通算vol. 115）、93-100（1990）

5) "ヘッド・アップ・ディスプレイ"

牧田研介

NEW GLASS, Vol. 5, No. 2, 86-194 (1990)

7) "ゾルゲル法による運転表示用ガラスの製造"

牧田研介

化学と工業、第45巻、第5号 61 (1992)

8) "Development of HUD combiner for automotive windshield application"

Kensuke Makita

Proceedings of 1st International Conference on Application and Commercialization of Sol-Gel Processing (1993) Saarbrucken, FRG

9) "ゾルゲル法によるガラスの表面処理"

牧田研介

NEW GLASS, vol. 8, No. 3, 189-196 (1993)

10) "自動車用ゾルーゲル法薄膜"

牧田研介

ニューセラミックス, No. 8, 33-37 (1996)

■ゾルゲル法以外

1) "窓ガラス防曇用厚膜導体の電氣的並びに接着特性に対する添加物の効果"

中嶋弘、牧田研介、森本博

窯業協会誌、89, [2], 89-95 (1981)