ゾルーゲル法によるナイロンフィルムへのシリカ薄膜の調製[†]

塚本 忠和* 川崎 元夫** 山根 秀樹*

Formation of the Silicate Layers on the Nylon 6 Film by Sol-Gel Method

by

Tadakazu TSUKAMOTO*, Motoo KAWASAKI** and Hideki YAMANE*

Silicate layer was prepared on the nylon 6 film by sol-gel method. Effect of reaction conditions on the various properties, such as layer thickness, surface morphology and the water vapor permeation rates were examined. Increasing sol-gel reaction time gives a increasing silicate layer thickness. However because of the roughness of the surface produced due to the 3-dimensional siloxane network formation in sol-gel reaction system occurred at a longer reaction time, the water vapor permeation rate was high. Addition of DMF in sol-gel reaction system controlled the drying of coated film and suppressed the shrinkage of silicate layer resulting in the smooth crack-free layers. When UV was irradiated on the sol-gel reaction system, the surface of the coated film was rather smooth and the coated film gave a fairly high barrier to water vapor, although the thickness of the layer was rather small.

Key words: Sol-gel method, Silicate layer, Nylon-6 film, Water vapor permeation, Surface morphology

1 緒 言

ゾルーゲル法による酸化物薄膜の調製が近年様々な分野で利用されている。無機材料分野では金属やガラスを基板として調製されることが多い。ゾルーゲル法の特徴として液相中でのアルコキシドの加水分解と重縮合の2つの反応により多孔質の酸化物を形成する^{1), 2)}。従来から薄膜作製に使用されている蒸着法と比較して低温で合成できること、また原料を粘度の低い溶液中で反応させる液相反応であるため分子レベルで均一に膜生成が可能である^{3)~6)}ことから高分子材料に対する応用^{7), 8)}が期待されてきた。

包装材料は高分子材料の用途の中で特に大きな割合を占めているが、無機薄膜をコーティングすることで高いガスバリアー性を持たせることができるものと期待される。高分子フィルムへの無機薄膜の形成は真空蒸着^{9), 10)}や化学蒸着などですでに行われているが、装置が大がかりなために生産コストが高くなる。本研究では大がかりな装置を必要としない手法としてゾルーゲル法を用いてナイロン6フィルム上に酸化ケイ素膜をコーティングし、汎用包装材料の中でも水蒸気透過度の高いナイロンフィルムの水蒸気に対するバリアー性の向上を試みた。ゾルーゲルプロセスにおける膜調製において加水分解、重縮合反応条件やコーティング条件による酸化ケイ素膜の膜厚、表面特性、水蒸気透過性の関係を検討した。

2 実 験

2・1 試 料

2・1・1 フィルムの前処理 試料として厚さ22.6 μ mのナイロン6フィルム(東洋紡製)を使用した。前処理としてフィルムの洗浄を行った。超音波洗浄器(ヤマ

ハ科学株式会社)により蒸留水中で超音波洗浄を5分間行い、その後アセトンに10分間浸した後、エタノールと蒸留水で十分に洗浄し乾燥した。

2・1・2 ゾル溶液の調製 出発物質として金属アルコキシドであるテトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS)を用いた。また、加水分解に必要な蒸留水との相溶性を持つ溶媒としてエタノール(EtOH)を選択した。触媒には6mol/l塩酸(HCl)を使用した。また乾燥抑制剤^{1), 2)}としてジメチルフォルムアミド(DMF)を系に加え反応溶液を調製した。

反応組成比(モル比)をTEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:4:0.03:1とTEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:8:0.03:1の二種類とし、これ以外に上記の組成比でDMFを加えない系の計4種類で実験を行った。1番目の組成の反応系ではTEOS104.15gにエタノールを所定の半分量46.07gを加えかく拌した。更にDMF36.54gを加え混合した。次に水36.03gおよび触媒であるHCl 0.546gを残りのエタノール46.07gに溶解し、TEOS, エタノール, DMFの混合液にかく拌しながら滴下した。反応温度は40℃とし、1時間、2時間、5時間かく拌した。反応は窒素ガス雰囲気下で行った。その後、系を容器に移し常温になるまで室温で2時間静置した。

2・1・3 コーティング ディップコーティング法¹¹⁾を使用した。調製したゾル溶液にフィルムを一分間浸し、静止した状態からモーターにより、0.5mm/sおよび1.0mm/sの2種類の速度で引き上げた。さらにディップコーティングしたフィルムを1時間室温で空気中に放置した後、50℃で最大20時間加熱した。

2・1・4 紫外線照射プロセス ゾルーゲル反応は

[†] 原稿受理 平成14年3月11日 Received Mar. 11, 2002

* 正 会 員 京都工芸繊維大学工芸科学研究科先端ファイブ科学専攻 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Division of Advanced Fibro-Sci., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 川崎技術士事務所 〒601-1334 京都市伏見区醍醐勝口町, Kawasaki Registered Technical Consulting Office, Fushimi-ku, Kyoto, 601-1334

100℃以下の低温でも反応が進行するが、その反応速度は非常に低い。また高温では基板のポリマーフィルムに影響を及ぼすおそれがある。一方、紫外線を照射することにより低温でも重縮合反応を促進させることができる。^{12), 13)} 本研究では、ゾル溶液およびディップコーティングしたフィルムに波長 254nm の紫外線を 10～90min 照射した。紫外線照射装置には UM-100B (USHIO ELECTRIC INC) を使用した。金属製の箱の中央に紫外線ランプを設置し、紫外線ランプ周辺に等距離となるようにコーティングフィルムまたは調製溶液を置いて紫外線を照射した。

2.2 測定と観察

2.2.1 表面の化学分析 フィルムの表面分析は FT-IR 透過法により行った。測定は FT-IR スペクトロメーター JIR-WINPEC50 (JEOL CO. Ltd) を用いた。

2.2.2 膜厚測定 コーティングした膜の厚さを灰化重量試験¹⁴⁾により測定した。10cm²のサンプルをろ紙に入れ、600℃で2時間かけて灰化させ、単位面積あたりの灰分の重量を測定した。得られたシリカ膜 (SiO₂) の重量を SiO に換算し膜厚を求めた。換算は以下の式を用いた。

$$h = \frac{W \times (M_{SiO} / M_{SiO_2}) \times 10^8}{S \times \rho}$$

ここで h はコーティング膜の膜厚 (Å), W は灰分の重量 (g), S はサンプルの面積 (cm²), ρ は SiO の密度 (g/cm³), M_{SiO} と M_{SiO_2} はそれぞれ SiO と SiO₂ の分子量である。SiO の密度は 2.18g/cm³ とした。

2.2.3 接触角測定 コーティングフィルムの表面状態を知るために接触角を CONTACT-ANGLE METER CA-A (KYOWA SCIENTIFIC CO. LTD) を用いて測定した。フィルムサンプルをガラス板上に固定し、蒸留水に対する前進接触角を室温で測定した。

2.2.4 表面モルフォロジー観察 コーティングフィルムの表面モルフォロジーを原子間力顕微鏡 AFM Nano Scope III a (デジタル インスツルメント社) により観察した。タッピングモードを用い、Scan size 10μm, Scan rate 1.00Hz, 最大深度 20nm, 300nm で観察した。

2.2.5 水蒸気透過試験 コーティングフィルムの水蒸気透過性¹⁵⁾は JIS 規格 Z208 防湿包装材料の透湿試験方法 (カップ法)¹⁶⁾を参考にして測定した。直径 10cm のポリスチレン製シャーレに 20g の乾燥剤 (シリカゲル、球状、6 mesh up) を入れ、コーティングフィルムで覆った。フィルムとシャーレとは信越シリコン RTV ゴム (信越化学) で接着した。ガラス製のデシケータ内を温度 20℃, 湿度 95RH に保持し、重量を測定したサンプルを入れ、24 時間、48 時間、72 時間後の重量の変化を測定した。相対湿度は飽和塩水溶液法¹⁷⁾により設定した。水蒸気透過度の算出は以下の式を用いて求めた。

$$p(g/m^2 \cdot 24h) = \frac{240 \times m}{t \times S}$$

ここで p は透湿度, s は透湿面積 (cm²), t は試験を行った二つの秤量間隔の時間の合計 (h), m は試験を行った二つの秤量間隔増加重量の合計 (mg) とした。

3 結果と考察

ゾルーゲル反応系に DMF を添加しない場合、調製したゾル溶液は無色透明で均一であり、コーティング後のフィルム表面も調製溶液同様、無色透明で均一であった。また DMF を添加した場合も調製したゾル溶液、コーティング後のフィルム表面ともに無色透明で均一であった。しかし、ナイロンフィルム上にゾル溶液をコーティングした後、フィルムに紫外線を照射した場合、紫外線を照射しない場合と比較すると膜表面がざらつきのある不均一なものとなった。一方、ゾル溶液に紫外線照射したところゾル溶液は無色透明で均一であり、そのゾル溶液を用いたコーティング膜表面も無色透明で均一であった。従って、以下ではゾル溶液への紫外線照射の影響について検討する。

3.1 表面分析

Fig. 1 に基板であるナイロンフィルムおよびコーティングフィルムの FT-IR 透過スペクトルを示す。組成比は TEOS : EtOH : H₂O : HCl : DMF = 1 : 4 : 4 : 0.03 : 1, 反応時間が 5h, 引き上げ速度が 1.0mm/s である。この図から Si-O-Si のシロキサン結合を示す特性吸収帯が 1000～1100cm⁻¹ 付近に存在することがわかる。ゾルーゲル法によって得られる酸化ケイ素からは 1000～1100cm⁻¹ 付近に Si-O-Si のシロキサン結合の伸縮振動による吸収帯および、3000～3400cm⁻¹ 付近に Si-OH のシラノール基による伸縮振動が見られる^{18), 19)}が、ナイロンの 3100cm⁻¹ 付近の水素結合による吸収帯と重なってしまう。従って、1000～1100cm⁻¹ 付近に観察される Si-O-Si のシロキサン結合の伸縮振動の吸収帯により反応の進行について検討した。

Fig. 2 に反応時間に伴う SiO₂ 生成量の変化を 1650cm⁻¹ 付近のアミド結合の伸縮振動の強度に対する 1100cm⁻¹ 付近に現れるシロキサン結合の強度の比として示す。DMF は添加していない。この図より水分率とともに吸収強度は低くなっていることがわかる。また、引き上げ速度の上昇とともに吸収強度が高くなった。組成比が TEOS : EtOH : H₂O : HCl : DMF = 1 : 4 : 4 : 0.03 : 1 の場合、pH の値は 1.5 であったが、TEOS :

Fig. 1. FT-IR spectra of nylon and silica coated films.

Fig. 2. IR Intensity ratio of siloxane (1100cm^{-1}) to amide (1650cm^{-1}) as functions of reaction time.

- TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:4:4:0.03, drawing rate 0.5mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:4:8:0.03, drawing rate 0.5mm/s
- △ TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:4:4:0.03, drawing rate 1.0mm/s
- ▲ TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:4:8:0.03, drawing rate 1.0mm/s

EtOH:H₂O:HCl:DMF = 1:4:8:0.03:1 の場合、pH の値は 2.1 となった。加水分解に使用する水分率を増加させることで希釈され、反応系の酸濃度が低くなり加水分解速度を若干遅くするために単位時間あたりに生成される生成シラノール量が少なくなったと考えられる。加水分解反応では酸触媒はオキソニウムイオンを生成し求電子反応させるため、酸濃度の低下はオキソニウムイオン生成量の減少となるため加水分解速度が低下すると考えられ、そのため重合によるシロキサン生成量が減少し吸収強度が低くなったと考えられる。

Fig. 3 には反応時間に伴う SiO₂ 生成量の変化に対する DMF 添加の影響を示している。引き上げ速度一定の場合、DMF を添加しない系よりも DMF を添加した方がコーティング膜のシロキサン吸収強度が低いことがわかる。また、引き上げ速度が速いほど吸収強度が高くなることがわかる。

Fig. 3. IR Intensity ratio of siloxane (1100cm^{-1}) to amide (1650cm^{-1}) as functions of reaction time.

Fig. 4. Intensity ratio of SiO (980cm^{-1}) to total siloxane ($980\text{cm}^{-1} + 1100\text{cm}^{-1}$) as functions of heating time at various temperatures after coating.

Fig. 4 にはコーティング後の加熱時間による反応進行状況について反応組成比が TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF = 1:4:4:0.03:1, 引き上げ速度が 1.0mm/s のものについて示している。ゾルーゲル反応に伴うシロキサン結合の吸収は 1100cm^{-1} 付近に現れるが、これは SiO₂ に由来するものであり、同じ酸化ケイ素に属する SiO はやや低波長側の 980cm^{-1} に吸収がシフトされることが E.Ritter²⁰⁾ によって報告されている。生成したシラノールは SiO₂ に変化するまでに中間反応生成物として SiO になると考えられる。そこで全酸化ケイ素 (SiO + SiO₂) に対する SiO の吸収強度の割合を求め、プロットしたものを Fig. 4 に示す。ゾルーゲル反応時間が 1 時間の場合、SiO の割合は加熱時間の増加に伴って増加している。一方、反応時間が 2 時間以上では SiO の割合は低下しており、加熱時間の増加とともに SiO がさらに酸化されて SiO₂ へと変化すると思われる。

次に、紫外線照射の影響について示す。Fig. 5 に紫外線照射したゾル溶液をコーティングしたフィルムの FT-IR 透過スペクトルを示す。ゾルーゲル反応により生成さ

Fig. 5. FT-IR spectra of silica coated films with and without UV irradiation.

れるシロキサン結合を示す特性吸収帯が $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観察されるが、紫外線を照射した場合にはその吸収強度が顕著に増大し、反応が進行していることがわかる。

全酸化ケイ素 ($\text{SiO} + \text{SiO}_2$) に対する SiO の吸収強度比を Fig. 6 に示したが、紫外線照射時間の増大とともに徐々に SiO の吸収強度が低下していることがわかる。60 分間の紫外線照射により吸収強度が約 40% 低下することから、紫外線照射下での重合反応は非常に速く進行しているものと考えられ、加水分解により生成したシラノール基が紫外線により SiO ラジカルを生成し、重合が進行したものと思われる。

Fig. 7 には紫外線照射時間に対するコーティングフィルムの水に対する接触角の変化を示す。紫外線照射時間の増加とともに接触角が増大していることが確認できる。これは表面のシラノールが紫外線照射により SiO に変化

Fig. 6. IR Intensity ratio of siloxane (1100 cm^{-1}) to amide (1650 cm^{-1}) as functions of UV irradiation time.

- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:4:0.03:1, drawing rate 0.5mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:4:0.03:1, drawing rate 1.0mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:8:0.03:1, drawing rate 0.5mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:8:0.03:1, drawing rate 1.0mm/s

Fig. 7. Contact angle of water to silicate coated films as a function of UV irradiation time.

していることが原因と考えられる。

3・2 酸化ケイ素膜厚

Fig. 8 は膜厚のゾルーゲル反応時間および引き上げ速度依存性を組成比別に示したものである。この図より加水分解に使用する水の量を増加させると膜厚が薄くなること、引き上げ速度の増加と共に膜が厚くなることがわかる。また、反応時間が長くなると重合が進行し、ポリシロキサン量が増大するため膜厚は厚くなる。さらに DMF を含む場合には膜厚が薄いことがわかる。

Fig. 9 は紫外線照射時間と膜厚との関係を示している。紫外線照射時間の増加に伴ってコーティング膜の膜厚が急激に増加した。この結果は紫外線照射により重合が非常に速く進行し溶液中の粘度が上昇するためにコー

Fig. 8. Silicate layer thickness as functions of reaction time.

- TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:4:4:0.03, drawing rate 1.0mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:4:8:0.03, drawing rate 1.0mm/s
- △▲ TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:4:8:0.03, drawing rate 0.5mm/s

Fig. 9. Silicate layer thickness as functions of UV irradiation time.

- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:4:0.03:1, drawing rate 0.5mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:8:0.03:1, drawing rate 0.5mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:4:0.03:1, drawing rate 1.0mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:8:0.03:1, drawing rate 1.0mm/s

ティング時に基板であるナイロンフィルムに付着する溶液量が増加するためと考えられる。

3・3 水蒸気透過試験

Fig. 10 はゾルーゲル反応時間と水蒸気透過度との関係を組成別に示す。加水分解試薬量を増加させると水蒸気透過度が低くなることがわかる。加水分解試薬量を増加させた場合に IR 吸収強度が低く膜厚は薄いにもかかわらず水蒸気透過度が低いのは、水量を増加させることで系の濃度を希釈し、コーティング溶液の均一性を高めた結果、生成シロキサンも均質な状態になるためと考えられる。一定の組成で比較してみると DMF を含む系の方の水蒸気透過性が低くなっている。膜厚の結果を考慮すると DMF が乾燥抑制剤として働き、コーティングフィルム表面のき裂の発生を抑制しているためと考えられる。

Fig. 11 は水蒸気透過度と紫外線照射時間の依存性を示している。紫外線の照射時間とともに水蒸気透過度は徐々に低下していく。このことは紫外線により進行する重合反応のためシロキサン量が増加し、紫外線照射しなかった場合と比較して同じ調製条件でも基板に付着するコーティング量が多くなることの一つの原因であると考えられる。

3・4 表面モルフォロジー

DMF を添加しない系で組成比を TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 4 : 4 : 0.03 にてゾル溶液を種々の反応時間で調製し、引き上げ速度 1.0mm/s で作成したコーティング膜表面の AFM 像を Fig. 12 (a), (b) および (c) に示す。ゾルーゲル反応時間が短い場合 (a) にはコーティング膜表面は滑らかであったが、反応時間が長くなるにつれ (c) 表面が徐々に粗くなっていく様子が観察された。反応時間が短い場合、TEOS の加水分解がすべての

Fig. 11. Water vapor permeation rate through silicate coated nylon films as functions of UV irradiation time for various reaction composition time.

- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:4:0.03:1, drawing rate 0.5mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:8:0.03:1, drawing rate 0.5mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:4:0.03:1, drawing rate 1.0mm/s
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:8:0.03:1, drawing rate 1.0mm/s

(a) reaction time : 1hr

(b) reaction time : 2hr

(c) reaction time : 5hr

Fig. 12. AFM images of surface morphology of silicate coated nylon film.

Fig. 10. Water vapor permeation rate through silicate coated nylon films as functions of sol-gel reaction time for various reaction compositions. (drawing rate 1.0mm/s).

- TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:4:4:0.03
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:4:0.03:1
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:4:8:0.03
- TEOS:EtOH:H₂O:HCl:DMF=1:4:8:0.03:1

エトキシ基でシラノールに変化するのではなく、1つか2つのエトキシ基がシラノールに変化する。それらが重合するため低分子量の鎖状ポリシロキサンとなって基板に付着すると考えられる。一方、反応時間が長くなると、鎖状のポリシロキサンが徐々に3次元のポリシロキサン粒子に成長し、これが付着していくため表面が粗くなっていったものと思われる。

Fig. 13にはコーティング膜表面モルフォロジーに与えるDMF添加の影響を示す。組成比はTEOS:EtOH:H₂O:HCl = 1:4:4:0.03であり、反応時間1hr, 加熱時間24hである。DMFの添加により表面はより滑らかになっている。DMFは乾燥抑制剤として乾燥時の溶媒除去により発生する体積収縮のためのコーティング表面のき裂を押さえる効果をもたらしているだけでなく、系の濃度を希釈してより均一なコーティングが作製できる。そのためコーティング表面の均一性が向上したものと考えられる。

Fig. 14には1時間のゾルーゲル反応時間後に紫外線照射させたコーティング溶液から作製したフィルムの表面モルフォロジーを示す。組成比はTEOS:EtOH:H₂O:HCl = 1:4:4:0.03であり、DMFを添加している。加熱時間は20hrである。紫外線照射時間の増加に伴い重合反応が促進されシロキサン生成量が増加するにも関わらず、表面は高い均一性を示す。紫外線照射時間が60, 90分になると、わずかながら表面が荒れている様子が観察される。

このようにDMFの添加およびゾルーゲル反応系への紫外線照射により均一な表面モルフォロジーを有する膜が得られた。重合が進行すると3次元のポリシロキサン

(a) without DMF

(b) with DMF

Fig. 13. AFM images of surface morphology of silicate coated nylon films obtained with and without DMF.

(a) UV irradiation time :10 min

(b) UV irradiation time :30 min

(c) UV irradiation time :60 min

(d) UV irradiation time :90 min

Fig. 14. Effect of UV irradiation on the surface morphology of silicate coated nylon films.

が生成され均一性が低下すると考えられるが、DMFを添加すると系の濃度が希釈されるだけではなく、乾燥による収縮が抑えられるため均一性が増加する。また紫外線を照射すると重合反応が速くなり、生成する低分子量の鎖状ポリシロキサンのため均一に基板表面に付着すると考えられる。これはゾルーゲル反応触媒が酸触媒のとき、加水分解反応の反応プロセスはプロトンがエトキシ基の酸素原子を攻撃する求電子反応²¹⁾であるためTEOSの官能基すべてがシラノールに変化するのに時間がかかり、重合が平行して進行するためであることが原因であ

ると考えられる。従って紫外線を照射しない系では加水分解、重合反応ともに速度が低いため、TEOSの官能基すべてがシラノールに変化し、重合により3次元ポリシロキサンとなりこれが膜表面の不均一性を発現させているものと思われる。

4 結 言

ゾルーゲル反応によりナイロンフィルム上に無色透明で表面が滑らかな酸化ケイ素コーティングが得られた。反応時間とともに SiO_2 生成量の増加し、膜厚も増加したが徐々にコーティング表面が粗くなり均一なコーティングが困難になった。これはゾルーゲル反応系で重合が進行し、ポリシロキサンの3次元網目構造が形成され、粒状のポリシロキサンがナイロンフィルム上にコートされたために表面が不均一になったものと思われる。

ゾルーゲル反応系の水分率を高くすると膜の厚さは減少するが、均一な膜が形成されるために水蒸気透過度は低くなった。また組成比および反応時間を一定にした場合、引き上げ速度が大きくなるほどコーティング量が増加した。DMFを添加した場合にもコーティング膜の厚さは小さくなるが、表面は均一となり水蒸気透過度は低くなった。これはDMFの添加により系が希釈され均一な膜が形成されただけではなく、DMFが乾燥抑制剤として働き、乾燥時の急激な体積収縮を抑制し、クラックなどの発生を抑えたためであると思われる。これらのことより、酸化ケイ素膜の厚さ自身より、酸化ケイ素膜の均一性および完全性がフィルムのガス透過性に大きな影響を与えているものと考えられる。

ゾルーゲル反応系に紫外線を照射した場合には、重合反応が促進され、低分子量の鎖状ポリシロキサンがナイロンフィルム上にコーティングされたため、均一で滑らかな酸化ケイ素膜が形成されたものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学” p.8 (1988) アグネ承風社.
- 2) 横尾俊信, 神谷寛一, 作花済夫, 日本金属学会会報, **27**, 775 (1988).
- 3) 山本雄二, 神谷寛一, 作花済夫, 窯業協会誌 **90**, 328 (1982)
- 4) M. Guglielmi and S. Zenezini, J. Non-Cryst. Solid, **121**, 303 (1990).
- 5) R. Mizutani, Y. Oono, J. Matsuoka, H. Nasu and K. Kamiya, J. Mater. Sci., **29**, 5773 (1994).
- 6) 山根正之編, “ゾルーゲル法の技術的課題とその対策” p.251 (1990) アイピーシー.
- 7) G. Philip and H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solid, **63**, 283 (1984).
- 8) H. Schmidt, J. Sol-Gel Sci. and Tech., **1**, 217 (1994).
- 9) M. Kawasaki, Y. Kimura, T. Iwasaki and H. Yamane, Sen-I Gakkaishi, **54**, 577 (1998).
- 10) M. Kawasaki, Y. Kimura, T. Iwasaki and H. Yamane, Sen-I Gakkaishi, **56**, 26 (2000).
- 11) C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Shunk, G. C. Frye and C. S. Ashley, J. Non-Cryst. Solid, **147&148**, 424 (1992).
- 12) S. Maekawa and T. Ohishi, J. Non-Cryst. Solids, **169**, 207 (1994).
- 13) S. Maekawa, K. Okude and T. Ohishi, J. Sol-Gel Sci. Tech., **2**, 497 (1994).
- 14) 沢木 司, “真空技術講座 10, 真空蒸着” p.133, p.239 (1965) 日刊工業新聞社.
- 15) K. Iwashita, K. Tadanaga and T. Minami, J. Applied Poly. Sci., **61**, 2173 (1996).
- 16) JIS Z208 日本規格協会 (1976).
- 17) 高分子学会編, “高分子と水” p.122 (1995) 共立出版.
- 18) S. Sakka and K. Kamiya, Proc. of Intern. Symp. of Factors in Densification and Sinter. of Oxide and Non-Oxide Ceramics, Japan, p.101 (1978).
- 19) 野田敏男, 中山永一, “真空”, **7**, 5 (1962).
- 20) E. Ritte, Optica Acta, **9**, 197 (1962).
- 21) K. K. Keefer, “Better Cerramics through Chemistry”, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, p.15 (1984) North Holland, New York.