ゾル-ゲル法のあらまし：ゾル-ゲル技術とその応用

作 花 済 夫*

*京都大学名誉教授(連絡先：〒573-1111 大阪府枚方市楠葉朝日 2-7-30)

Outline of Sol-Gel Method

Sumio SAKKA*

*Professor Emeritus of Kyoto University (2-7-30, Kusubaasahi, Hirakata-shi, Osaka 573-1111)

Keywords : Sol-Gel Method, Functional Materials, Bulk Materials, Coating

1. はじめに

ゾル-ゲル法は溶液から出発して多孔質ゲル、有機無機ハイブリッド、ガラス、セラミックス、ナノコンポジットを作る材料合成法である。高温材料を従来の熔融法や焼結法に比べて低い温度で作ることができ、材料によっては、室温あるいは100°C、150°Cという低温で合成することができる。また、種々の微細構造の材料を作り、バルク体、ファイバー、コーティング膜、粒子などいろいろの形の製品を作るのに応用できる。したがって、ゾル-ゲル法は先端材料から汎用材料まで、無機材料から生体材料までにわたる広い範囲の材料の作製に応用されている。ここでは、応用の種類が最も多いコーティング膜の作製に重点をおいてゾル-ゲル法の概要を紹介する。

2. ゾル-ゲル法とは

ゾル-ゲル法^{1)~3)}で作られる材料の化学組成は主としてシリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、アルミナ(Al₂O₃)、ジルコニア(ZrO₂)などを含む酸化物、および酸化物と有機分子が複合した有機無機ハイブリッド材料(有機無機ナノ複合材料とも呼ばれる)である。ゾル-ゲル法では、図1に示すように、溶液から出発する。溶液は酸化物の原料として金属アルコキシッド、金属酢酸塩などを含んでいる。有機無機ハイブリッドを目標とするときにはアルコキシラン、メタクリル酸などの有機化合物を加える²⁾。これら原料化合物に加水分解用の水、溶媒としてのアルコール類、触媒(酸または塩基)を加えて溶液を調合する。

図1に示すように、溶液中で加水分解と重合反応を起こさせて、溶液をゾルに変え、さらに反応を進めてゲルに変え、乾燥する。ガラスやセラミックスをつくるときにはゲルを加熱すればよい。この過程を石英ガラスの作製について示したものが図2である。有機無機ハイブリッドでは粒子の代わりに細長い無機部分と高分子がつながってできたネットワークを考えればよい。

溶液のゲル化は多くの場合加水分解と重合によって起こる。テトラエトキシシラン Si(OC₂H₅)₄ からシリカ(SiO₂)を作る時の反応を考えるとその物質収支は次のようになる。

これをまとめると、次のネット反応式が得られる。

すなわち、テトラエトキシシラン 1 モルが 2 モルの水と反応して 1 モルのシリカゲルができる計算になる。ただし、反応式(1)、(2)、(3)は反応のメカニズムを表しているものでは

ゾル-ゲル過程

図1 ゾル-ゲル過程と生成物

□ は最終生成物を表す。

図2 テトラエトキシシラン Si(OC₂H₅)₄から石英ガラス体と合成する過程

ないことに注意していただきたい。

3. 酸化物と有機無機ハイブリッド

1970年代の始めに Dislich⁴⁾ がゾルーゲル法でパイレックスガラスを 650°C という低温で合成し、ゾルーゲル法が材料の低温作製法として注目を受けたときには、ガラスやセラミックスなどの酸化物が主な合成対象であったが、1990年前後から有機無機ハイブリッドが加わるに及んでゾルーゲル法は無機材料分野以外の高分子化学工業、化学工業、生体材料分野の注目を受けるようになった。

有機無機ハイブリッドの特長をまとめると次のようになる。

- (1) 酸化物に比べて耐熱性は低いが、逆に低温で軟化する材料となる。
- (2) 酸化物が硬くてもろいのにたいし、破壊しにくい材料である。
- (3) ゾルーゲル法で作る場合、酸化物に比べて気孔の少ない緻密な材料ができる。
- (4) コーティング膜を作るとき、亀裂の発生を防ぎ、1 μm 以上の厚膜を作ることができる。膜生成後焼結により酸化物膜に変えることができる。
- (5) プラスチック基板とよく接着するコーティング膜をつくることができる。

4. ゾルーゲル法によるバルク体の合成

モールドイングによって成形し(図1)、ゲル化することによってバルク体を合成することができる。実用されている3種のバルク体を紹介する。

(1) 光ファイバー用シリカ円筒

アメリカの Lucent Technologies 社では、光ファイバーのクラッドとなる中空円筒のプリフォーム(バルクの透明シリカガラス)を実用化することに成功した⁵⁾。粒径の比較的大きいエアロゾルを原料として 40~50 nm の寸法の均一な細孔を有するゲル体を作り、加熱して有機物を焼き去り、焼結して透明なシリカガラスに仕上げた。1992年に 2 kg 程度のシリカガラスを得て実用化可能と判断して工場生産をはじめ

め、2000年頃に 25 kg のバルク体の生産に成功している。

(2) 高耐久性のシリカエアロゲル

シリカエアロゲルは、テトラメトキシシラン溶液から作ったシリカゲルを超臨界乾燥して得られる材料で、気孔率が 98% と極めて大きいために、屈折率ならびに熱伝導率が極めて小さい。そのためチェレンコフ効果の検出による宇宙線の観測や透明断熱材としての応用に利用されている。従来のエアロゲルは空気中で水分を吸収してゲル粒子が粗大化し、透明性を失うという欠点があった。松下電工の横山・横川は、過程の途中でエアロゲルを疎水化処理することにより、透明性を失わないエアロゲルの製造に成功した⁶⁾。疎水化処理は、エアロゲルをヘキサメチルジシラザンにさらして、表面のシラノール基 Si-OH をトリメチルシリル Si-O-Si(CH₃)₃ に変える処理である。

(3) 液体クロマトグラフィーコラム用多孔質シリカロッド

これは直径数 mm の多孔性シリカゲルロッドで、中西らによって発明され、ドイツのメルク社で製造されている⁷⁾。出発溶液は触媒を含む水-アルコール溶液にテトラアルコキシシランと水溶性高分子(ポリアクリル酸など)を溶かして作る。ゲルはシロキサン骨格(シリカ骨格)と高分子水溶液の 2 相からなり、水溶性相を除去すると、直径 10 nm 程度のメソ細孔を有するシリカ骨格と直径 1~2 μm のマクロな貫通孔からなる多孔質ゲルとなる。メソ細孔は試験液中の分子の分離に、マクロな貫通孔は試験液の輸送に使われる。従来のコラムに比べて高速の分離を可能にし、分離性能も高い優れたコラムである。

5. ファイバー、粒子・粉末、バイオ材料の担体

5.1 ファイバー

出発溶液の組成、成分割合を調節すると、粘性ゾルから連続ファイバーを引くことができる⁸⁾。適当な温度でゲルファイバーを加熱するとガラスファイバーやセラミックファイバーになる。ゾルーゲル法で作られるファイバー製品には、15%のシリカを添加したアルミナファイバー⁹⁾、シリカ-アルミナファイバー¹⁰⁾ などの高温断熱用ファイバーがある。

図3 ディップコーティングによる製膜の模式図

シリカファイバーも作られたことがある¹¹⁾。また、SiC ファイバー¹²⁾ がセラミック強化用に作られている。

5. 2 粒子・粉末

ゾル-ゲル法によって製造される粒子および粉末にはそれぞれの用途に対して優れた性能を発揮するものがある。住友化学の「高純度アルミナ粉末」¹³⁾ は単一粒径の粉末で、セラミックスの原料として注目されている。アメリカ 3 M 社の「アルミナ研磨砥粒」¹⁴⁾ は粉碎したゲル粒子を焼結したもので、強度が高く、研磨中に割れにくいのが特長である。最近の製品「321 CUBITRON®」は 3～5 μm の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微細結晶からなる優れた研磨材である。日本板硝子の「化粧品用チタニア含有シリカフレイクス」¹⁵⁾ は、前駆体のゾルをガラス板上に塗布して作ったゲル膜を粉碎し、加熱して作った微細な粉末で、滑り特性に優れているので、紫外線日焼け防止剤として化粧品に混入されている。

「スペーサー用球形シリカ微粒子」¹⁶⁾ は、宇部日東化成工業で開発された商品名「ハイプレシカ」の球形シリカ粒子で、液晶表示パネルの液晶層あるいはシーラントの厚さを一定に保つためのスペーサーとして使用される。0.2～12 μm の範囲で種々の直径の球形粒子が用意されている。

5. 3 バイオ材料へのゾル-ゲル法の応用

バイオ材料へのゾル-ゲル法の応用¹⁷⁾ に生体物質の固定、生体材料の作製、DNA・蛋白質チップ(アレー)などがあり、活発な研究が進められている。

(1) 生体物質の固定

生体物質の固定には、主としてシリカおよびシリカハイブリッドゲルが使われる。酵素を固定化する例にグルコースオキシダーゼを固定したグルコース検出センサー¹⁸⁾ がある。微生物を固定する例に醸造などに利用されるサッカロミセスセレビシエを固定し、バイオリアクターに使用する例がある¹⁹⁾。

生体組織固定の例にインシュリンを分泌する膵臓のランゲルハンス島と呼ばれる細胞群を固定した例がある²⁰⁾。これは、アルギン酸カルシウムゲルに直径約 500 μm のランゲルハンス島細胞群を埋入したマイクロカプセルにアミノシリカ皮膜

図4 スピンコーティング装置の模式図

尾崎勇次，加工技術研究会編，コーティングのすべて，2章 塗装方式，16-43 頁，加工技術研究会(1999)。

をゾル-ゲル法で施すものである。このカプセルを糖尿病のマウスに移植すると、最高 250 日までマウスの血糖値は正常となったと報告されている。

(2) 生体材料の作製

リン酸カルシウムとシリカを使用するゾル-ゲル法によって被吸収性で新生骨のスカффォールドとなる骨移植材が研究されている²¹⁾。

(3) DNA・蛋白質チップ

DNA チップ(アレー)や蛋白質チップ(アレー)の作製にゾル-ゲル法が使われている²²⁾。この分野は今後大きく発展すると思われる。

6. コーティング膜

溶液を基板上に常温で塗布することによって膜ができるので、ゾル-ゲル法はコーティング膜を作るのに非常に適している。気相法では、原料化合物を気化させるために高温加熱が必要である。ゾル-ゲル法によるコーティングは光機能、電子機能、熱機能、力学機能、保護機能、化学機能、生体機能など種々の機能を持つ膜を作るのに応用されている。ここでは、コーティング膜の作製および機能性コーティング膜を紹介する。

6. 1 ゾル-ゲル法によるコーティング膜の作製

コーティング膜を作るには、均質な溶液またはゾルを 1～10 数センチポアーズの低粘度状態で基板上に塗布し、基板上で加水分解、重合を進ませる。

基板上に溶液を塗布する方法には、よく使用されるディップコーティングおよびスピンコーティングのほかに、ラミネーションコーティング、プリンティング、スプレー法などがある。ディップコーティング²³⁾ では、溶液中に挿入した基板を垂直に引き上げて面上に液を付着させる(図3)。この方法では、基板全体を浸すだけの量のコーティング液が必要である。スピンコーティング²⁴⁾ は回転する基板の上に液を供給し、遠心力により液を基板全体に広げて膜とする方法で(図4)、液量は少なくてもよい。コーティング後、目的に応じ

図5 酸化物コーティング膜と酸化物基板との接着

M, M': 金属原子 O: 酸素原子 H: 水素原子

て加熱し、膜を安定化し、必要な特性を与えれば製品となる。酸化物膜の場合は500～600℃以上まで加熱できるが、有機無機ハイブリッドの場合、あるいは基板がプラスチックの場合は加熱できる最高温度は普通200℃以下である。

コーティング膜の作製にあたっては、膜が基板に化学結合によって強く接着し、また膜を接着させるための加熱時に発生する亀裂や剝落を防止することが重要である。SiO₂やAl₂O₃のような酸化物の膜を金属アルコキシド-水-アルコール系の出発溶液からディップコーティングによってガラス基板上に作る場合を考える。ディップコーティングは、ディッピング(浸漬)、引き上げ、加熱の3段階からできている。加熱は200～500℃で行うが、この加熱によって、図5に示すように、MOHとM'OHからH₂Oがとれて膜と基板の間に化学結合-M-O-M'が生じ、接着がおこる。ここで、MおよびM'はそれぞれ膜および基板中の金属イオン(Si, Ti, Al, Feなど)である。基板が金属のときには、-M-O-M'-の結合は金属上の薄い酸化膜の表面と膜の間にできる。基板が酸化物か金属でコーティング膜が有機無機ハイブリッドの場合、膜の無機部分と基板の酸化物との間に上記のように-M-O-M'-の結合ができて接着がおこる。

1回の塗布で亀裂なしに基板に接着する膜の厚さには、限界値があるが、この限界膜厚は0.1～0.2μm以下である。0.5μmや1μmの厚い膜を作るためには、コーティング操作を10回、20回と繰り返さなければならない(図6)。限界膜厚内で、厚さは、(1)引き上げ速度が大きいほど厚く(図7)^{25),26)}、(2)溶液粘度が高いほど厚く²⁵⁾、(3)溶液中の膜原料の含有量が大きいほど厚い²⁶⁾。

コーティング膜を応用する場合、0.2μm以下の薄い膜で十分なことも多い。しかし、特定の光学的应用や基板の高度保護、あるいは電気伝導体や誘電体、強誘電体に使用する場合厚い膜が必要なことがある。幸塚²⁷⁾はコーティング後の加熱時に膜に生じる応力をその場観察し、1回の塗布操作で1μm以上の厚膜を得るためには、引っ張り応力の発生を遅らせる働きのある有機物の添加が有効であることを示した。この知見に基づいてポリビニルピロリドンを出発溶液に加え

ることによって2.1μm厚のBaTiO₃膜、2.2μm厚のPZT膜を得ている。Innocenzi²⁸⁾はSi(OC₂H₅)₄の一部をCH₃Si(OC₂H₅)₃で置換する方法で2μm厚のSiO₂コーティング膜を作った。

6. 2 機能性コーティング膜

多種多様な機能性コーティング膜がゾル-ゲル法によって作られている^{2),29)}。

光機能コーティング膜には、平板光導波路膜、着色膜、選択吸収膜、紫外線遮断膜、反射膜、反射防止膜、非線形光学膜、レーザー膜、フォトクロミック膜、エレクトロクロミック膜、色素増感太陽電池用TiO₂膜、光触媒TiO₂膜、光化学センサー膜、磁気光学膜などがある。

電子機能膜としては、絶縁体膜、強誘電体膜、圧電体膜、焦電体膜、透明導電体膜、イオン伝導体膜、高温超導体膜などが作られている。

光導波路やメモリーディスク構造を基板上に作るために用いられるマイクロパターンニング膜にもゾル-ゲル法が応用されている。

化学機能コーティング膜には、撥水膜、親水性膜、親水性や吸水性を利用するガラス板上の防曇膜などがある。

基板を化学的および力学的に強くする保護コーティング膜も盛んに研究されている。保護コーティング膜には、ガラスや高分子のための耐擦傷性膜、Si半導体に用いられるパッシベーション膜、鋼板や非鉄金属の高温酸化と酸による腐食を防止する耐酸化、耐腐食保護コーティング膜、酸素や水蒸気などの出入りを防ぐガスバリアー膜などがある。

バイオの分野に応用されるコーティング膜も重要である。金属を生体活性材料にするコーティング膜、DNAアレーや蛋白質アレーを作るためのコーティング膜などがその例である。

表1に実用化されているゾル-ゲルコーティング製品の例を示す。

7. おわりに

ゾル-ゲル法は過去20～30年間に目覚ましく発展し、現在

図6 チタン酸バリウム BaTiO₃膜の膜厚とコーティング回数の関係²⁶⁾
出発溶液は E₁ > E₂ > E₃ の順に BaTiO₃成分を多く含む。

図7 チタン酸バリウム BaTiO₃コーティング膜の厚さ *t* と引き上げ速度 *v* の関係²⁶⁾

表1 ゼル-ゲル法コーティング製品の例

製 品	製造会社	文献
CRT テレビ用選択吸収膜	東芝	30
CRT テレビ用反射防止膜	松下電子, 旭硝子	31
自動車用 HUD コンバイナー	セントラル硝子	32
自動車窓用撥水ガラス	セントラル硝子, 旭硝子, 日本板硝子	33, 34
自動車窓用 UV 遮断膜	旭硝子	35
熱線反射ガラス用反射膜	Schott (ドイツ)	36
建築タイル用保護コーティング	JSR	37
透明酸化チタン光触媒膜	東陶	38
窓ガラス用光触媒膜	日本板硝子	39
ガラス用防曇膜	セントラル硝子	40
エレクトロクロミック用 WO ₃ 膜	Schott-Donnelly (アメリカ)	41

数多くの優れた新規な材料がゾル-ゲル法で作られている。ゾル-ゲル法の将来の発展はどれだけ多くの種類の材料がゾル-ゲル法で作られるかにかかっている。ゾル-ゲル法を使う動機は、(1)現在ゾル-ゲル法で作られている材料を改善してより高性能の材料を作る、(2)別の方法で作られている材料を高性能化するか、生産を高効率化する、(3)ゾル-ゲル法でしか作れない材料を作る、と分類できる。これらの考え方に基づいて研究開発と製造が進められ、ゾル-ゲル法が益々発展することを期待している。

(2005-12-15 受理)

文 献

1) 作花済夫；ゾル-ゲル法の科学, p. 1 (アグネ承風社, 1987)
2) 作花済夫；ゾル-ゲル法の応用, p. 1 (アグネ承風社, 1997)
3) C. J. Brinker and G. W. Scherer；Sol-Gel Science, p. 1 (Academic Press, 1990)

4) H. Dislich；*Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 10, 363-370 (1971)
5) D. J. Trevor, Sol-Gel Science and Technology, ed. S. Sakka, Vol. III, Application of Sol-Gel Technology, Volume Editor, S. Sakka, Kluwer Academic Publishers, Boston (2004) Chapter 2, p. 27.
6) 横山 勝；ゾル-ゲル法応用技術の新展開, p. 117 (作花済夫監修, シーエムシー, 2000)
H. Yokogawa, 文献5の Chapter 4, p. 73.
7) 中西和樹；ゾル-ゲル法応用技術の新展開 (作花済夫監修, シーエムシー, 2000)
K. Nakanishi, 文献5の Chapter 3, p. 65.
8) S. Sakka and H. Kozuka；*J. Non-Cryst. Solids*, 100, 142 (1988)
9) 堀口尚三；セラミックス, 19, 194 (1984)
10) H. G. Sowman；Sol-Gel Technology, p. 162 (Ed. L. C. Klein, Noyes, 1988)
11) 種田直樹, 松崎勝彦, 新井太吉, 向山 巍, 池村政昭；旭硝子研究報告, 38, 2, 309 (1988)

- 12) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi and M. Omori ; *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 324 (1976)
- 13) 山田興一；セラミックス, **17**, 810 (1982),
山田興一；*New Glass*, **4**, (4), 50 (1990)
- 14) D. W. Bange, D. D. Erickson, T. E. Wood and W. P. Wood ; *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **18**, 288 (2001)
T. E. Wood, Erickson, H. G. Schwabel and C. J. Goodbrake, 文献5のChapter 9, p. 191.
- 15) 福井浩司；ゾル-ゲル法応用技術の新展開, p. 157 (作花済夫監修, シーエムシー, 2000)
- 16) 戸田和昭, 足立龍彦；電子材料6月別冊, p. 54 (1996)
T. Adachi；文献5のChapter 8, p. 181.
- 17) 文献2の93-101頁, 4.4.3.2生体高分子ドープゲル；川上幸衛, 境 慎二, ゾル-ゲル法のナノテクノロジーへの応用, p. 261 (作花済夫監修, シーエムシー, 2005)
- 18) S. Sampath, I. Pankratov, J. Gun and O. Lev ; *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **7**, 123 (1996)
- 19) E. J. A. Pope, k. Braun, M. Van Hirtum, C. M. Peterson, P. Tresco and J. D. Andrade ; *Living Ceramics, Sol-Gel Science and Technology*, Ceramic Transactions, **55**, The American Ceramic Society p. 33 (1995)
- 20) S. Sakai, T. Ono, H. Ijima and K. Kawakami ; *Biomaterials*, **23**, 4177 (2002)
- 21) 大槻主税, 上高原理暢, 宮崎敏樹；ゾル-ゲル法のナノテクノロジーへの応用, p. 253 (作花済夫監修, シーエムシー, 2005)
- 22) 服部明彦；ゾル-ゲル法のナノテクノロジーへの応用, p. 277 (作花済夫監修, シーエムシー, 2005)
C. Durucan and C. Pantano, 文献5のChapter 26, p. 551.
- 23) I. Strawbridge and P. F. James ; *J. Non-Cryst. Solids*, **86**, 381 (1986)
- 24) C. J. Brinker and G. W. Scherer ; *Sol-Gel Science*, p. 795 (Academic Press, 1990)
- 25) 山本雄二, 神谷寛一, 作花済夫；窯業協会誌, **90**, 328 (1982)
- 26) S. Sakka and T. Kokubo ; *Jap. J. Appl. Physics*, **22**, Supplement 22-2, 3-7 (1983),
作花済夫；ゾル-ゲル法の科学, p. 86 (アグネ承風社, 1987)
- 27) H. Kozuka ; *J. Ceram. Soc. Jpn*, **111**, 624 (2003)
- 28) P. Innocenzi, M. O. Abdirashid and M. Guglielmi ; *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **3**, 47 (1994)
- 29) 作花済夫監修, ゾル-ゲル法のナノテクノロジーへの応用, p. 1 (シーエムシー, 2005)
- 30) 伊藤武夫, 松田秀三；工業材料, **46**, (8), 52 (1998)
- 31) 森本 剛, 真田恭宏；ゾル-ゲル法応用技術の新展開, p. 117 (作花済夫監修, シーエムシー, 2000)
- 32) 牧田研介；工業材料, **46**, (8), 62 (1988)
- 33) 郡司文明, 米田貴重, 森本 剛；*New Glass*, **12**, (1), 61 (1997)
- 34) 神谷和孝；ゾル-ゲル法のナノテクノロジーへの応用, p. 303 (作花済夫監修, シーエムシー, 2005)
- 35) 朝長浩之, 森本 剛；*New Glass*, **12**, (1), 61 (1997)
- 36) H. Dislich ; *Sol-Gel Technology*, ed. L. C. Klein, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, p. 50 (1988)
- 37) 坂上俊規；工業材料, **46**, (8), 57 (1998)
- 38) 吉田直哉, 渡部俊哉；ゾル-ゲル法のナノテクノロジーへの応用, p. 173 (作花済夫監修, シーエムシー, 2005)
- 39) H. Tanaka and S. Obana；文献5のChapter 18, p. 385.
- 40) 山崎誠司；ゾル-ゲル法のナノテクノロジーへの応用, p. 318 (作花済夫監修, シーエムシー, 2005)
- 41) J. P. Cronin ; *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **18**, 288 (2000)