ゾルーゲル法のやさしい概要とその用途

土 岐 元 幸*

Overview of Sol-Gel Method and Its Application

Motoyuki TOKI*

Key Words · Sol-Gel Method, Glass, Ceramics, Sol Structure, Microstructure of Sol

ゾルーゲル法は、無機材料の合成法ではあるが、有機合成に近いプロセスをとっている。そのため、有機材料とのハイブリッド化が可能であり、また分子レベルの構造の制御が可能である。今、ゾルーゲル法は、ゾルーゲル法にしかできない応用が検討されている。

1. はじめに

ゾルーゲル法は1960年代にドイツのショット社が反射防止コーティングを実用化することで産業界で認知され、それ以来大学および企業の中で、研究が活発になり一般に知られるようになった。

1970年代は、ゾルーゲル法が第一次ブームになり、企業においてもたくさんの研究がなされるようになった。当時の研究はバルク状のガラスあるいはセラミックスの合成研究が主体であった。しかし、いくつかの成功例はあったものの、ほとんどのケースでコストと生産性の問題から実用化には至っていない。これを背景に、ゾルーゲル法の研究を一次中断する研究機関が増加した。

1980年代はゾルーゲル法の研究が少し低迷した時代と考えている。

1990年代はゾルーゲル法が見直され、特に薄膜への応用により実用化例が増加し、2次ブームの時代と言って良いと考えている。

ゾルーゲル法が昨今見直され、さらに応用研究が増加し、今後の発展が期待されようとしている現在、

ゾルーゲル法の原理をもう一度見直すことは重要と考えている。本稿では、ゾルーゲル法の基本を私見ではあるが整理し、その概要を述べてみたい。

2. ゾルーゲル法とは

ゾルーゲル法は図1の反応式によって一言で説明できると考えている。つまり金属アルコキシドを出発原料とし、加水分解、重縮合反応からゾルおよびゲル状態を経由し、最終的には金属酸化物になる合成プロセスである。

ゾルーゲル反応プロセスの概略を図2にまとめた。一般に金属アルコキシドはアルコールのような有機溶媒の溶液とし、水と反応し加水分解反応が行われ

例)

図1 ゾルーゲル法とは

* 関西新技術研究所 (〒600-8813 京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク)
Kansai Res Inst (Kyoto Res Park, 17 Chudoji Minami-machi, Shimogyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 600-8813)

表 1 ゾルーゲル法の特徴

1) 分子レベルでの複合化が可能	
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{OH}) \xrightarrow{\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4} \text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{-O-Ti}(\text{OCH}_3)_3 \rightarrow \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	
2) 異種材料の分子ハイブリッド化が可能	
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{共有結合型} \end{array} \text{---O---} \begin{array}{c} \text{Si---} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---O---} \begin{array}{c} \text{Si---OH} \\ \\ \text{水素結合型} \end{array} \cdots \begin{array}{c} \boxed{\text{極性基}}\text{---R} \end{array}$	
3) 金属元素をいろいろ選択できる。	
4) 形状を選べる。 0次元(粒子), 1次元(繊維), 2次元(薄膜) 3次元(バルク)

図 2 ゾルーゲル反応プロセスの概略図

る。ただし、原料の金属アルコキシドは不安定であつたり市販薬品として入手が困難であつたりで、金属のアセテートやアセチルアセトナト錯体などの化合物が使われることが多い。また、加水分解反応では後述するが適当な触媒が使用されることが多い。

溶液反応によりゾルが形成され、適当な条件で放置するとゲルになる。この状態は有機溶媒で湿潤しているのでウェットゲルと呼ばれることもある。薄膜を形成する時は、ガラスやプラスチックなどの基板の上にゾルをスピンコートあるいはディップコート、スプレイコートなどの方法でコーティングされ、図のようなゲル膜が形成される。

ゲルは適当な条件で乾燥されドライゲルになるが、超臨界乾燥すると体積収縮のほとんどないエアロゲルになる。エアロゲル、ドライゲルあるいはゲル膜は一般的に 500℃から 1000℃程度の熱処理がなされ、ガラスやセラミックスあるいはそれらの薄膜が形成されることになる。

ゾルーゲル法の特徴を表 1 にまとめた。

この中で特に強調したいゾルーゲル法の長所は図

3 に示す多数の金属元素が選択できることである。シリカやアルミナなどの単一組成の金属酸化物をはじめ、第二成分を添加したスズドープの酸化インジウム (ITO) やアンチモンドープの酸化スズ (ネサ) など、さらに STO, BTO, PZT, PLZT などの 2 元系や 3 元系の複素金属酸化物などもゾルーゲル法の対象になる。複合組成の場合のゾルーゲル法の長所は組成比を正確に制御できることと、組成の不均一な部分が発生しにくく原子レベルでの均一組成が可能になることである。さらに低温で焼結および結晶化ができることも重要な長所である。

もう一つのゾルーゲル法の長所は、プロセスが有機合成プロセスと近似しているため、機能的有機材料やポリマーなどの有機材料との親和性が高いことである。従つて、最近注目されている有機無機分子ハイブリッド材料などへの応用が可能になり、従来にない新規材料の合成が可能になることは重要な点と考えている。

持っており、いわゆるハードコートの膜形成に応用できる。

3. 2 ゾルの構造制御

本項では前述した種々のゾル構造を意識的に制御できるかどうかについて述べる。

ゾルの形成過程はアルコキシド基の加水分解反応とシラノール基による重縮合反応との競争反応による。従って、加水分解反応との重縮合反応の反応速度比が重要なファクターになる。

図5にシリカゾルの場合の、ゾルの pH 値と加水分解反応速度(以後 H と略す)および重縮合反応速度(以降 P と略す)の概ねの関係を示す。

図に示したように pH 値によって3つの領域に分けた。領域Ⅰは H がたいへん大きく P はたいへん小さい領域である。領域Ⅱは逆に H がたいへん小さく P はたいへん大きい領域である。領域Ⅲは H も P も同じように大きい P の方が若干大きい領域である。

これらの3領域で、異なるゾル構造が見られる。

領域Ⅰの低 pH 領域では H が大きいため原料のアルコキシドは完全に加水分解され、P が小さいため数量体のオリゴマーで成長が止まっている。この領域のゾルはたいへん安定であるので、工業的にはポットライフが長いメリットがある。また、このゾルからは図4における10nm前後の二次粒子が基本骨格になったゲルを形成することになる。

領域Ⅱでは、H が小さいため現実的にゾルを形成することは困難であるが、いちど酸性下で加水分解を終了したゾルを領域Ⅱの条件にもってくると、

図5 ゾルの pH 値と反応速度との関係
(H：加水分解反応速度，P：重縮合反応速度)

シロキサンオリゴマーの重合反応が促進され、分子量のたいへん大きいシロキサンポリマーが形成される。このようなゾルは図4におけるリニア構造のゲルあるいは高度に架橋した構造になる。

領域Ⅲでは、H も P もいずれも大きな値であるので、シラノール基が加水分解で生成するとすぐさま重縮合反応することになり、100 nm 以上の比較的大きな粒子を生成する。本領域はいわゆる Stoeber プロセスであり、LCD のスペーサー粒子の合成に利用されていた。

これらの pH 値と H あるいは P との関係は Si 以外のほとんどの金属の場合にも同じような関係がみられ、図中で横軸の pH 値に対して左右あるいは上下に P および H の曲線が移動することになる。これらを解析することで、どの酸化物ゾルでもゾルや

図6 多成分酸化物のゾルのゾル構造

図7 ゲルの熱処理過程の模式図

ゲル構造を制御できるものと考えられる。

3. 3 多成分ゾルの構造制御

ゾルーゲル法の特徴は多成分酸化物について均一組成にできることを前述した。

多成分の場合のゾルおよびゲルの微細構造は前記の粒状カリニア構造以外の微細構造が関係してくる。

図6はA成分およびB成分の2成分系でのゾル構造を示している。

何も考慮しないで2成分を混ぜるとゾル構造は高分子化学で言うランダム共重合体になる。この構造は完全に均一組成になっているとは言い難い。完全な均一構造とはA成分とB成分が交互に結合した交互共重合体と言える。

その他の構造として、高分子化学で言うブロック共重合体やグラスト共重合体があるが、これらの構造を制御して合成することはたいへん難しく、今後の研究が楽しみな領域であり、どういう物性が出てくるかも興味のあるところである。

3. 4 ゾルーゲル反応の反応性制御

ゾルーゲル法における金属アルコキシドの加水分解反応は金属の種類によって反応速度が著しく異なるので、一概に言えないが、酸やアルカリの触媒を使い、ゾルのpH値を調整することで、ゾルの微細構造を制御できる。代表的な加水分解触媒を表2に

表2 反応触媒および反応安定化剤

	種 類	代表例	一般式
加水分解反応触媒	酸	塩酸 硝酸 硫酸 有機酸	HCl HNO ₃ H ₂ SO ₄ RCOOH
	アルカリ	アンモニア アミン類	NH ₄ OH R ₂ NH
重縮合反応の安定化剤	酸	無機酸 有機酸	HCl など RCOOH
	アルコール	セロソルブ アミノアルコール	ROROH H ₂ N-R-OH
	β-ジケトン類	アセチルアセトン	R-CO-CH ₂ -CO-R
	アミン	アルキルアミン	R-NH ₂
	アミド	フォルムアミド	R-CO-NR ₂

示す。どの触媒を選択するかは、望むゾルの微細構造で異なる。また触媒によってはゲル膜にした後、あるいは焼結後に残留する触媒があるので、注意が必要である。

一方、ゾルの重縮合反応も金属元素の種類によって反応速度が異なる。反応速度の遅いSiでは問題にならないが、Tiなどの多くの元素では反応速度が大きく、反応速度を制御できない。

重縮合反応を遅くし制御可能な早さにするため、ゾルーゲル法では反応安定化剤が使用される。代表

表 3 ゴルーゲル法の実用化例

No	企業名	内 容	用 途
1	東芝	SiO ₂ -色素コーティング	TV ラベンダマスク
2	日新製鋼	SiO ₂ -防食コーティング	ステンレスの耐食
3	セントラル硝子	TiO ₂ ミラーコーティング	ヘッドアップディスプレイ
4	旭硝子	SiO ₂ ファイバー	断熱材(アスベスト代替)
5	三菱マテリアル	Al ₂ O ₃ シート	セラミックス板
6	日本板硝子	SiO ₂ コーティング	窓ガラス反射防止
7	Schott Glaswerke	SiO ₂ -TiO ₂ コーティング	反射防止コーティング
		ITO コーティング	熱線カットコーティング
8	INM gem GmbH	SiO ₂ エポキシハイブリッドコーティング	眼鏡ハードコーティング
9	徳山ソーダ, 触媒化成	SiO ₂ 粒子	LCD ギャップ材
10	松下電子, 村田製作所	BTO, STO 膜	GaAsLSIC のゲート絶縁膜
11	British Gas Res. Center		Ceramic Combustion Component
12	三菱化学	SiO ₂ 粒子	歯科用シリカ粒子
13	3M	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ファイバー	
14	旭硝子, HP	PVA-SiO ₂ , PVA-Al ₂ O ₃	インクジェット用受容紙
15	TOTO, 石原産業	TiO ₂ , SiO ₂ -TiO ₂	光触媒
16	Swatch	TiO ₂	透明太陽電池

的な安定化剤を表 2 に示した。いずれも、安定化剤は金属アルコキシドあるいはメタロキサン鎖に配位することで、その反応性を制御している。

ただし、安定化剤を必要以上に使用すると金属酸化物中に残存したり、反応性が下がりすぎて望む反応が進まないなどの問題があり、注意する必要がある。

4. 焼結プロセス

ゴルーゲル法において焼結プロセスは物性に大きく影響するため、重要なプロセスである。

図 7 に一般的な焼結プロセスを示した。ゲル構造中には未反応のアルコキシド基や生成したヒドロキシ基、また物理吸着している水などが存在する。ゲルを加熱すると、200℃前後で物理吸着水が除かれ、500℃ぐらいまでに残留有機基(アルコキシド基など)が除かれ、1000℃ぐらいまでで、ヒドロキシ基が反応し緻密化する。PZT などの結晶性材料ではその後の熱処理で結晶化する。

以上のような熱処理を行うことが通常であるが、熱処理雰囲気を真空雰囲気や窒素、酸素雰囲気にすることで構造を制御することができる。

5. ゴルーゲル法の実用

ゴルーゲル法の実用は、以前のバルク形状のガラスやセラミックスの例は現在ではほとんどない。最近の特徴は、いずれの実用も薄膜への実用である。

表 3 に最近のゴルーゲル法の実用例および実用化例を示している。

特に強調したい実用例は、東芝が CRT 表面へのラベンダマスクを商品化したことである。この商品化により、原料のシリコンアルコキシドが大量に使われ、以前から心配されていたコストの問題が解消された。このことは、今後のゴルーゲル法の将来を考えたときに大きな励ましになると思われる。

最近の注目される実用には、FRAM の強誘電性膜や、チタニア膜による湿式太陽電池の実用化が挙げられる。

今後、ゴルーゲル法はいろいろな分野に適応される可能性があり、今後の発展を期待して、本稿を終了したい。

(1998-12-2 受理)