

無共溶媒ゾル-ゲル法による長可使時間シリカ成膜溶液の開発と薄膜合成

Development of silica coating solutions of long pot life by cosolvent-free sol-gel method and synthesis of thin films

都立大 ○ 梶原 浩一・蛭田 圭一・金村 聖志

TMU Koichi Kajihara, Keiichi Hiruta, Kiyoshi Kanamura

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 液体を原料とするゾル-ゲル法は、ガラス・セラミックス薄膜作製に適した手法のひとつである(たとえば[1])。非晶質シリカ薄膜は、ケイ素アルコキシドに加水分解と重縮合を施した溶液から容易に合成できる。しかし、溶液は重縮合の進行によって増粘しやすく、長期保存や繰り返し利用への関心は薄かった。さらに、溶液に加えられるアルコール(共溶媒)や他の溶媒、高分子増粘剤などは焼成したシリカ膜には残存しない。これら試薬の削減と溶液の長可使時間化による環境負荷低減を目指し、今回、必須原料である4官能ケイ素アルコキシドと水からの長可使時間ゾル-ゲル成膜溶液の開発と、この溶液によるシリカ薄膜の無共溶媒合成[2, 3]について報告する。

実験 50 mmol (10.4 g) のテトラエトキシシラン (TEOS) に TEOS : H₂O : HNO₃ のモル比が 1 : x : 0.002 となるよう希硝酸を加えて密閉容器中 20°C で 1 時間攪拌後、80°C で 1 時間熟成し、成膜溶液を得た。成膜溶液を室温で t_s 日放置後、無アルカリガラス板 (EAGLE XG, Corning) 上に引上速度 v_w mm min⁻¹ でディップコートし、大気中 500°C で 10 分間熱処理してシリカ薄膜を得た。

結果と考察 Fig. 1 に $v_w = 20$ mm min⁻¹ で得られた薄膜の光学顕微鏡写真を示す。 $t_s = 0$ d のとき $x = 1.7 - 1.9$ で亀裂のない均一膜が得られた。 $t_s = 30$ d のとき $x \geq 1.8$ では亀裂が生じたが、 $x = 1.7$ では均一膜が得られた。Fig. 2 に膜厚の t_s 依存性を示す。 $x \geq 1.8$ では膜厚は t_s とともに増大したが、 $x = 1.7$ では膜厚の t_s 依存性は小さかった。Fig. 3 に $x = 1.7$ で作製した薄膜の実測および計算透過スペクトルを示す。両スペクトルは良く一致した。またこの計算から算出された膜の 589 nm での屈折率 (n_D) は ~1.453-1.457 であった。以上のように、微量の酸で触媒された TEOS-水二成分系から膜厚 ~500 nm のシリカ薄膜が作製できること、成膜溶液は室温で 30 日間保存できることが示された。

[1] 幸塚広光, セラミックス **37**, 143 (2002).

[2] 蛭田圭一, 梶原浩一, 金村聖志, 日本セラミックス協会 2015 年年会講演予稿集 2A05 (2015).

[3] 蛭田圭一, 梶原浩一, 金村聖志, 日本セラミックス協会 2016 年年会講演予稿集 3B03 (2016).

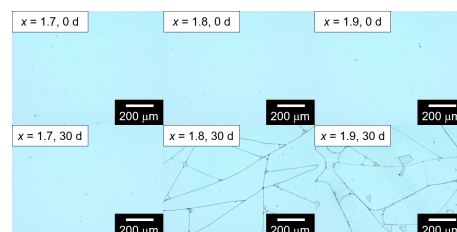


Fig. 1: Optical microscope images of silica films prepared at $t_s = 0$ and 30 d and $v_w = 20$ mm min⁻¹, and heat treated for 10 min at 500°C.

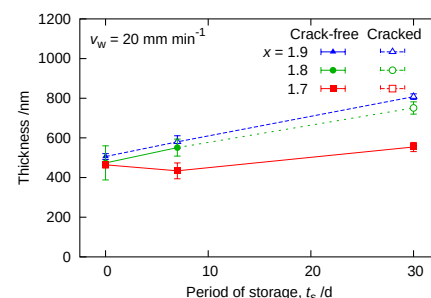


Fig. 2: Thickness of silica films prepared at $v_w = 20$ mm min⁻¹, and heat treated for 10 min at 500°C. Filled and open symbols denote crack-free samples and those with macroscopic cracks, respectively.

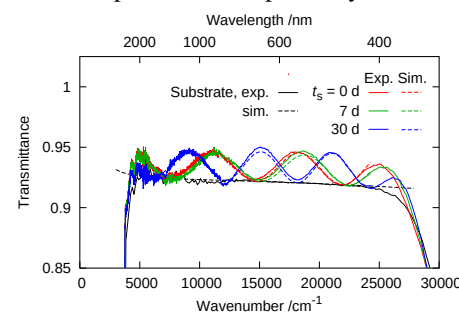


Fig. 3: Transmittance spectra of silica films prepared at $x = 1.7$ and $v_w = 20$ mm min⁻¹, and heat treated for 10 min at 500°C. Simulated spectra are also shown.