

研究論文

Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

野本豊和*1、中西裕紀*1、加藤一徳*2

Analysis of Hard Coat Film Containing Organosilane by Synchrotron Light

Toyokazu NOMOTO*1, Yuuki NAKANISHI*1, Kazunori KATO*2

Research Support Department*1*2

ゾルゲル法により作製した Si 系ハードコート膜を XAFS 解析し、含まれるアルコキシシランの種類に関して定量的な評価を行った。3 官能と 4 官能のアルコキシシランの配合比や加水分解による化学状態変化に対応した系統的な変化が得られ、Si 系ハードコートの配合比算出だけでなく、液合成中の反応過程を評価できる可能性を示した。

1. はじめに

ハードコートはプラスチックの傷付き防止といった用途でディスプレイ等に用いられ、我々の生活に欠かせないものである。特にシリコン系のハードコートは取扱いが容易で広く用いられているハードコートの一つである。シリコン系ハードコートの硬さは、4 官能や 3 官能のアルコキシシラン(有機シラン化合物)を混ぜ合わせ、その量比で制御されており、この配合比が非常に重要である。アルコキシシランの配合比は核磁気共鳴(NMR)を用いて分析することが最も有効であるが、液状でなくては測定が難しい等、実際の固体状態のハードコート膜を分析する上では問題がある。

そこで本研究では、Si 系ハードコート膜中のアルコキシシランの種類ごとの定量や、その化学状態変化を評価する為の分析技術を確認する目的で、シンクロトン光を利用した X 線吸収微細構造測定(以下、XAFS 測定)や、高度計測分析機器を用いた各種分析を実施した。

2. 実験方法

2.1 分析試料

熱硬化型ハードコートの作製はゾルゲル法¹⁾で行った。アルコキシシラン(テトラエトキシシラン、以下 TEOS : 4 官能及び 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、以下 GPTMS : 3 官能)、水およびメタノールを混合した後、塩酸を加えて約 1 日攪拌し、硬化触媒(アセチルアセトンアルミニウム)を加えてハードコート液を作製した。これらの配合比は表 1 に示すとおりである。作製したハードコート液をポリカ板上にスピコートして 100℃ 約 2 時間加熱乾燥し、ハードコート膜を製膜した。これらのハードコート膜について、金属顕微鏡(ECLIPSE

LV150N)を用いて形態観察を行った(図 1)。4 官能である TEOS の割合が増加するにつれて膜が平坦になるが、TEOS のみで作製した時には割れが生じている。一方、GPTMS の割合を増やしていくと割れは生じにくくなるが、凝集物が増加し、膜としての形成が難しくなる傾向が見られた。形態の異なる 5 つのハードコート膜を評価対象の試料とし、各分析を行った。

表 1 ハードコート液の配合比

アルコキシシラン [g]		溶媒 [g]		酸触媒 [μL]	硬化触媒 [g]
TEOS (4)	GPTMS (3)	メタノール	水	塩酸	アセチルアセトンアルミニウム
10	0	10	10	10	0.1
7	3				
5	5				
3	7				
0	10				

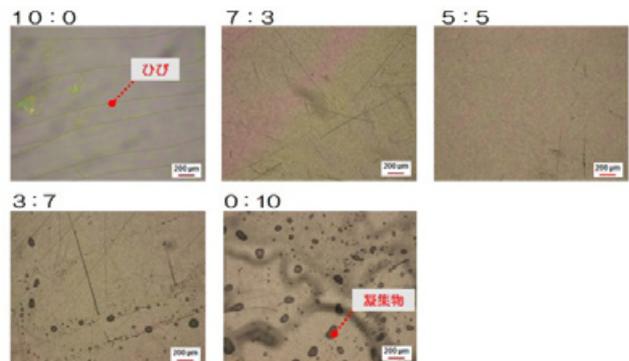


図 1 ハードコート膜の金属顕微鏡による観察像

2.2 実験室系装置による分析

各ハードコート膜やその参照試料(原料や反応中途

*1 共同研究支援部 シンクロトン光活用推進室 *2 共同研究支援部 シンクロトン光活用推進室 (現 尾張繊維技術センター)

物)について、X線光電子分光(以下XPS)、顕微ラマン分光(以下RAMAN)および飛行時間型二次イオン質量分析(以下TOF-SIMS)による測定を行った。

2.3 シンクロトロン光を用いた分析

XAFS測定はあいちシンクロトロン光センターBL6N1の大気圧条件XAFS測定システムを用い、部分蛍光収量法(PFY)で行った²⁾。シンクロトロン光はInSb(111)二結晶分光器を用いて分光し、SiのK吸収端(1830~1890 eV)の領域を測定した。固体試料はカーボンテープにより固定し、液体試料はポリエチレン製の溶液セルに封入し測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 X線光電子分光

表1に示すハードコート膜についてSi2p準位のXPS測定(PHI5000 VersaProbe)を行った結果を図2に示す。TEOSとGPTMSの比が10:0と0:10では1.5 eVという大きなピークシフトが起きているが、その間の組成変化では0.3 eV程度しかシフトが起きておらず、変化に乏しいことが分かる。このように、Siの価数は中間の組成ではあまり変化しないことが分かり、XPS分析はTEOSとGPTMSの配合比の算出には有効でないとと言える。

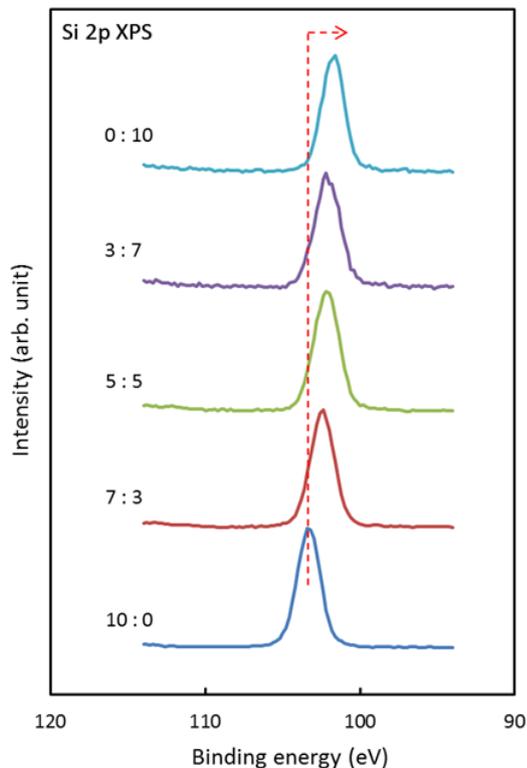


図2 ハードコート膜のSi2p XPSスペクトル

3.2 顕微ラマン分光

同様の試料について、RAMAN測定(NRS-5100)を行

った結果を図3に示す。TEOSとGPTMSの比が10:0と0:10での比較を行うと、各組成で明確な違いが現れていることが分かる。特にGPTMSでは2900 cm⁻¹付近及び900~1600 cm⁻¹の構造に特徴があり、TEOSでは500 cm⁻¹付近の構造が特徴的である。中間の組成である5:5のハードコート膜はTEOSとGPTMS両方の特長を有するスペクトルを示しており、RAMANスペクトルからアルコキシシランの配合の程度を推定することは十分可能である。また、図3の最上段に10:0と0:10の平均スペクトルを示す。TEOSとGPTMS両方の特長を有するスペクトルを再現できているが、実スペクトル(5:5)と比べてGPTMSのピーク強度がかなり弱くなっており、解析により正確な配合比を算出することは難しいと考えられる。この強度が合わない問題は、各試料において膜厚が異なることが原因として挙げられ、試料作製条件を改善する必要がある。

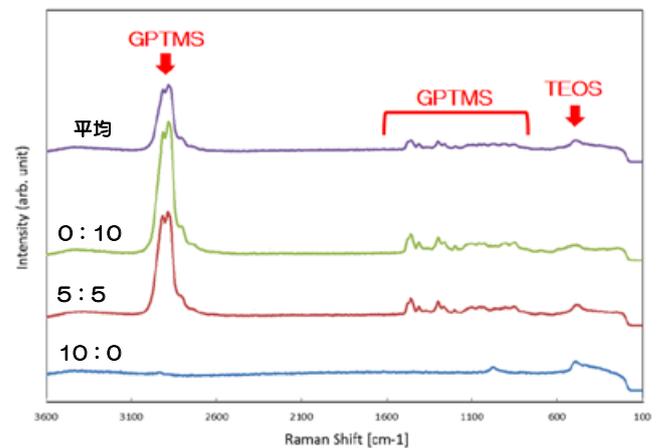


図3 ハードコート膜のRAMANスペクトル及び平均スペクトル

3.3 飛行時間型二次イオン質量分析

TOF-SIMS測定(PHI TRIFT V nanoTOF)を行った結果を図4に示す。TEOSとGPTMSの比が10:0のハードコート膜のスペクトルは他の組成のものとは大きく異なるが、0:10から7:3ではスペクトルがほとんど変化していないことが分かる。GPTMSを含む場合に支配的に検出される $m/z = 29, 41, 45$ の陽イオンは、それぞれ CHO^+ 、 C_3H_5^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ に同定できる。このことから、GPTMSの持つ炭素と酸素を含む基が非常にイオン化されやすく、TOF-SIMS測定において高い感度を持つため、少量混合しただけでもスペクトルを支配してしまうと考えられる。このため、TOF-SIMSではハードコート膜の配合比に対して系統的なデータが取得できず、その解析には不向きであることが分かった。

3.4 XAFS分析結果

3.4.1 Si系ハードコート膜のXAFS分析

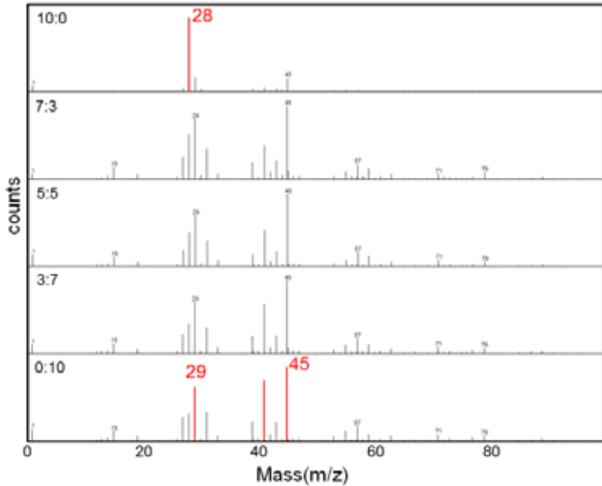


図4 ハードコート膜のTOF-SIMSスペクトル

図5に示すのは、今回作製したハードコート膜(5種)と参照試料のSi K-edge XAFS測定の結果である。TEOSとGPTMSの比が10:0のハードコート膜のスペクトルはピーク位置がクォーツと一致しており、 SiO_2 の状態であることが同定できる。一方、0:10のスペクトルは2箇所ピーク構造を持っており、低エネルギー側から順にSi-C(約1846 eV)、Si-O(約1848 eV)の結合に起因するものと考えられる。配合比を変化させたハードコート試料においては、これらの2つのピーク強度が系統的に増減している。また、ハードコートの原料となるTEOSやGPTMSのスペクトルと比べると、いずれもピーク位置や構造が変化しており、加水分解・脱水縮合による第2配位圏の変化も捉えることができた。

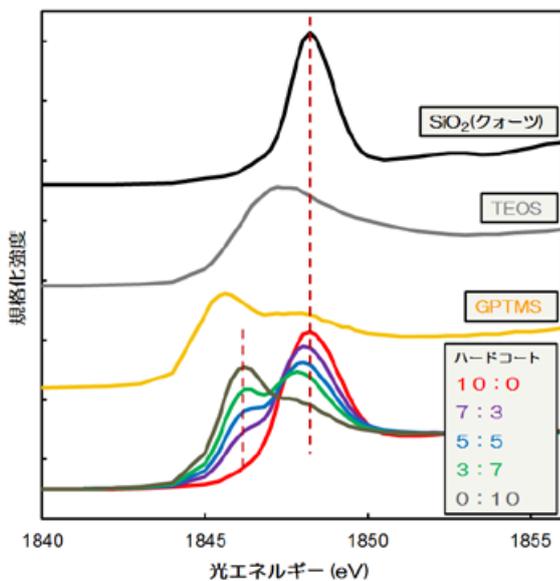


図5 ハードコート膜と参照試料のSi K-edge XAFSスペクトル

3.4.2 XAFSスペクトルの定量解析

図5で得られたXAFSスペクトルに関して、線形結合

フィッティングにより定量的な解析を行った。その1例を図6に示す。フィッティングはTEOSのみである10:0および、GPTMSのみである0:10を標準スペクトルとみなし、中間の配合のハードコート膜(3点)から得られたスペクトルを最小二乗法により再現する方法を行った。算出した配合比と、表1を元に計算した仕込値(mol%)を比較した結果を表2に示す。このように、XAFSスペクトルを適切に解析すれば、概ね数%以内の精度で未知試料の配合比を算出できることが確かめられた。

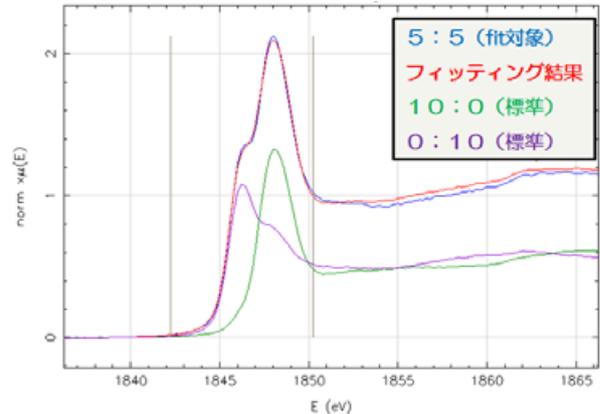


図6 線形結合フィッティングの例

表2 フィッティングから求めた配合比

TEOS仕込値 (mol%)	TEOS算出値 (mol%)
72.6	70.7
53.2	49.4
32.7	32.4

3.4.3 XAFSによる反応過程の分析

XAFSが液体試料を容易に測定可能であることを活かし、ハードコート液を作製する過程でアルコキシシランと水の間で起こる加水分解・脱水縮合について分析可能かを検討した。TEOSまたはGPTMSを水と1:1で混合し、容器中で十分に攪拌した後しばらくすると、水層とアルコキシシランの層に分離するが、水層側を取出して測定装置に組み込み、5分間隔で繰り返しXAFS測定を行った。結果を図7および図8に示す。TEOSを用いた場合、メインピークの強度が測定毎に増加し、ピーク位置は高エネルギー側へシフトする傾向が見られた。最終的なスペクトルは10:0のハードコート膜と一致しており、TEOSが水と反応して変化したことが確かめられた。また、5分間隔の測定で反応の中途段階も見ることができた。

GPTMSを用いた場合、測定したスペクトルに時間変化は起きなかった。スペクトルを比較すると、原料の

GPTMS とは異なっており、0 : 10 のハードコート膜と一致し、加水分解・脱水縮合後の GPTMS であることが明らかとなった。このことから、GPTMS は水との反応が非常に速く、水との混合後、装置に組み込み、測定を開始する時点で既に反応が終了していたことが分かった。よって、GPTMS の反応を XAFS 測定で追うためには、現状のビームラインの測定システムでは厳しく、混合後、即座に測定できる試料セルの開発が必要である。

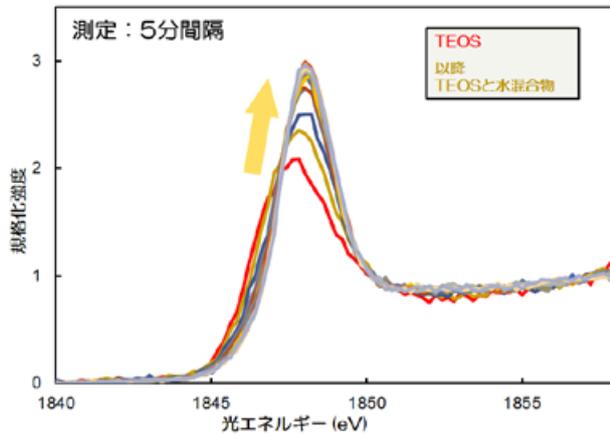


図7 TEOS と水の混合物の Si K-edge XAFS スペクトル (5 分間隔の測定)

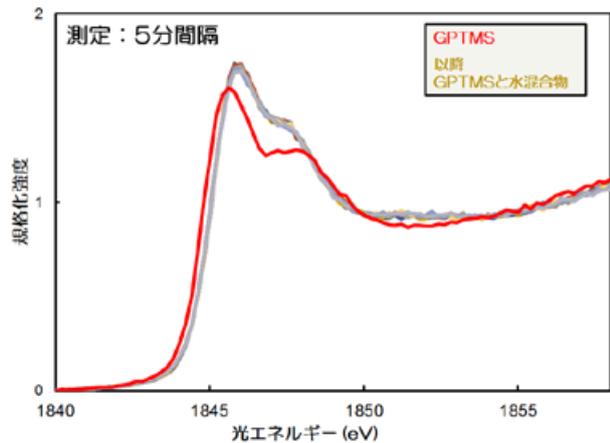


図8 GPTMS と水の混合物の Si K-edge XAFS スペクトル (5 分間隔の測定)

4. 結び

本研究では、ゾルゲル法により作製した Si 系ハードコート膜について種々の分析方法により定量解析が可能かどうかを検討した。実験室系の分析については、化学状態分析に用いられる XPS と質量分析を行う TOF-SIMS は本分析に適していないことが判明した。一方、RAMAN では各アルコキシシランの区別が明確にでき、試料作製条件を改善すれば定量解析は十分可能であろうと推察される。これに対し、シンクロトロン光を用いた XAFS では数%程度の精度で定量解析が可能であることが分かり、TEOS と GPTMS の配合比を正確に算出することができた。また、XAFS を用いた場合には TEOS の加水分解過程を時間スケールで追うことにも成功し、XAFS 分析の応用範囲の広さを示すことができた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、XAFS 測定でサポート頂いたあいちシンクロトロン光センターの村井様、陰地様、杉山様、村瀬様、また、ハードコート作製や顕微ラマン分光でご協力頂いた山田様、村松様に厚くお礼申し上げます。

文献

- 1) 山田圭二, 行木啓記, 吉元昭二, 加藤一徳: 愛知県産業技術研究所研究報告, **8**, 52 (2009)
- 2) 野本豊和, 八木伸也, 竹田美和: 化学工学, **79**, 8 (2015)