

UDC : 629.3.023.26 : 539.231

4. 湿式法による自動車用カラーダグラスの特性 Colored Film for Automobile Windows Using Sol-Gel Process

石 関 健 二*・竹 田 諭 司*・真 田 恭 宏*
Kenji Ishizeki, Satoshi Takeda and Yasuhiro Sanada

A clear transparent pink colored film was formed on glass substrate using sol-gel process. In the optical thin film, Au colloids were dispersed in SiO_2 - TiO_2 matrix. The optical absorption spectrum showed the absorption due to surface plasma resonance of Au colloids at the wavelength ranging from 500 to 600nm. Factors affecting on the absorption wavelength were size and shape of Au colloids, and the dielectric constant of the matrix. The film thickness was also important for the film durability. More than 150nm thickness was needed to show no color change during the abrasion tests.

1. 緒 言

近年、自動車用のガラスには、消費者のニーズや自動車のデザインに合わせて、意匠性⁽¹⁾、安全性⁽²⁾、快適性⁽³⁾のような様々な機能を付与することが行われている。特に意匠性付与においては、ガラスを任意の形状に成形することや任意の色に着色することが求められている。ピンク膜は、ガラスをピンク色に着色することにより、小型自動車にかわいらしさを付与することを目的としている。

このようなガラスの着色方法には、ガラス組成物中に着色剤を添加してガラスそのものを着色する方法と、ガラス基板上に着色膜を形成する方法の二通りがある。ガラスそのものを着色する方法は、品質の安定したものが低コストでできるという利点があり、大量生産に向いている。一方、着色膜を形成する方法は、膜のパターニングが出来るということや、透過率や色のチューニングが行いやすいという利点がある。このような点を考慮に入れて、湿式法でピンク膜をガラス基板上に形成させる方法を選択した。

湿式法でピンク膜を形成する方法としては、ゾルゲルのシリカマトリックス中に染料や顔料、あるいは金のコロイド⁽⁴⁾を分散させる方法が考えられる。自動車用ガラスへの適用を考えた場合、ガラスを成形する際にかかる600℃以上の熱に耐えうる耐熱性や製品としての高い耐久性が必要であることか

ら、安定性が高く吸光度も高い金コロイドを着色剤として用いることとした。⁽⁵⁾

本研究においては、自動車用ガラスとして求められた非常に狭い範囲の透過色調を実現するために、金コロイドの大きさやマトリックス組成物の屈折率とピンク膜の吸光度や透過色との関係について検討した結果、および耐擦傷性試験において金コロイドを用いた場合に起きた特有の劣化の要因とその改良について検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 コート液調製

エチルシリケート40 (ES40)、テトラノルマルブチルチタネート (TA25)を溶媒 (ヘキシレングリコール) 中に溶解し、攪拌しながらアセチルアセトン (AcAc) をチタンに対して $[\text{AcAc}]/[\text{Ti}]=4\text{mol比}$ となるように添加し、25℃で1時間攪拌した後、5.54wt%塩酸水を $[\text{H}_2\text{O}]/([\text{SiO}_2]+[\text{TiO}_2])=2.5\text{mol比}$ となるように添加し、さらに常温で4時間攪拌して、ES40とTA25の加水分解、重縮合反応を行った。

次にこの溶液にあらかじめ塩化金酸・4水和物をヘキシレングリコールに溶解させた溶液を添加し、さらに常温で1時間攪拌してコート液を得た。この溶液の固形分は10wt%であり、固形分重量比率は、以下とした。コート液は1μmのPTFEフィルターでろ過をした後に使用した。

*Research Center

Au/SiO₂/TiO₂=0.7/8.09/1.21wt%比

2.2 成膜方法

100mm角のUVクリアガラスUCL3.5 (3.5×100×100mm)を、酸化セリウム粉末で研磨し、蒸留水で洗浄後、充分に乾燥させた清浄なガラスを基材とした。

スピncer (ミカサ社製)でコート液を基材に塗布し、得られた塗膜を120℃で5分乾燥し、400℃のマッフル炉 (トーマス社製)で5分間仮焼成し室温まで冷却後、650℃のマッフル炉で3分間焼成してピンクコートガラスを得た。

2.3 評価

光学特性は分光透過率測定 (日立製作所社製、U-3500)により評価した。膜の表面状態および金コロイド粒子の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM、日立社製S-900)および透過電子顕微鏡 (TEM、日本電子社製、JEM-100CX)にて行った。加速電圧は100keVで観察した。膜の結晶構造解析はX線解析 (XRD、理学電器社製RINT2000)で行った。膜組成および膜厚はX線光電子分光法 (XPS、PHI社製、ESCA5500)および触針式膜厚計 (Dektak社製)で行った。膜の状態観察は赤外分光光度計 (IR、Nicolet社製、740)を用いた。

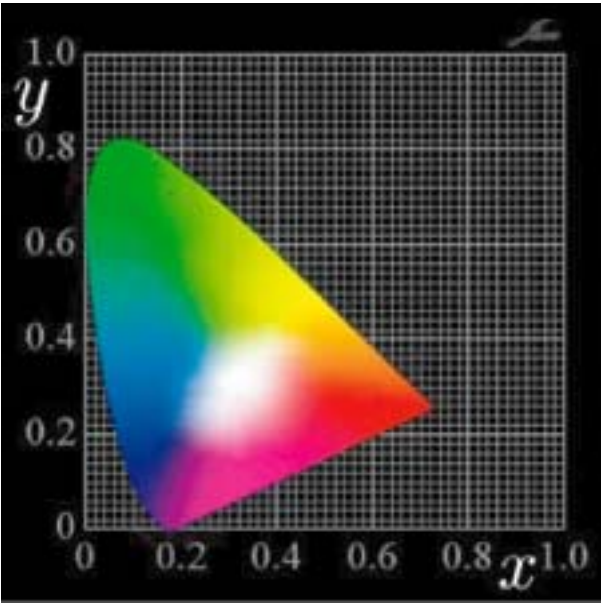


Fig.1 CIE chromaticity diagram color.

3. 結果と考察

3.1 透過色調の調整

貴金属コロイド分散系の着色は、電子のプラズマ振動に起因したプラズモン吸収として知られている。MieやMaxwell-Garnettのプラズモン吸収の理論をベースとして、Kreibig⁽⁶⁾やKurokawa⁽⁷⁾らによってコロイドの粒子サイズやマトリックスの誘電率、コロイド中の電子状態が吸収特性に与える影響について調べられている。

ピンク膜の透過色の目標は、Fig.1に示したCIE色度図で (x, y)=(0.314±0.02, 0.310±0.02) であり、白色原点に近い淡いコーラルピンク色であった。このような透過色を達成するために、金、SiO₂、TiO₂の固形分比を変えることにより、金コロイドのサイズおよびマトリックスの屈折率を調整し、透過色を制御した。Table 1に固形分比を変えたときに得られた金コロイドの粒子径、マトリックスの屈折率、色座標の値を示し、Fig. 2に得られた塗膜の透過分光曲線を示した。

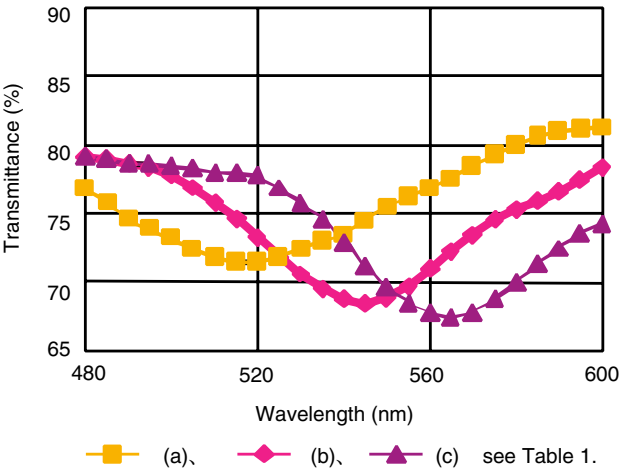


Fig.2 Transmittance spectroscopy of pink coatings.

固形分中の金濃度を高くすることで粒子径は若干ではあるが大きくなる傾向を示し、またマトリックス中のTiO₂分を増加させることにより屈折率は増加した。金コロイドの粒子径が大きくなると屈折率が高くなることはいずれも、金コロイドのプラズモン吸収波長位置を長波長側にシフトさせ、透過色をオレンジからピンク、青紫へと変える効果を示した。種々検討した中で (b) の組成において、所望のコーラルピンク色の塗膜が得られた。Fig.3に得られたピンク膜を製膜したガラスを示した。

Table 1 Au Colloid Diameter and Optical Properties of Pink Coatings.

Au/SiO ₂ /TiO ₂ (wt% ratio)	Au colloid diameter (nm)	Matrix refractive index	CIE chromaticity color index (x, y)
(a) 0.5/8.5/1.0	5~20	1.52	(0.323, 0.312)
(b) 0.7/8.1/1.2	10~30	1.56	(0.315, 0.310)
(c) 0.7/7.4/1.9	10~30	1.65	(0.311, 0.297)



Fig.3 Picture of pink coating glass.

3.2 耐磨耗性試験における透過色の変化

自動車ガラスとして実用化するためには、先に示した透過色調以外に、**Table 2**に示すような種々の実用耐久性試験に耐えうることが求められる。

Table 2 Stability Tests of Pink Coatings for Automobile Window.

Properties	Conditions
Abrasion	Taber-abrasion 500g 1000cycles
Acid	0.1N H ₂ SO ₄ 24hr
Alkali	0.1N NaOH 24hr
Heat	350°C 24hr
Weathering	Sunshine weather O meter 100hr

磨耗試験の一つであるテーバー試験によって、膜の色調がピンクから青色に変色する現象が見られた。**Fig.4**にテーバー試験後のピンク膜の外観を示した。また**Fig.5**にテーバー試験前後の透過分光曲線を示した。テーバー試験により吸収ピークは長波長側にシフトし、バンド幅も広くなることが判明した。



Fig.4 Picture of pink coating glass after Taber-abrasion test.

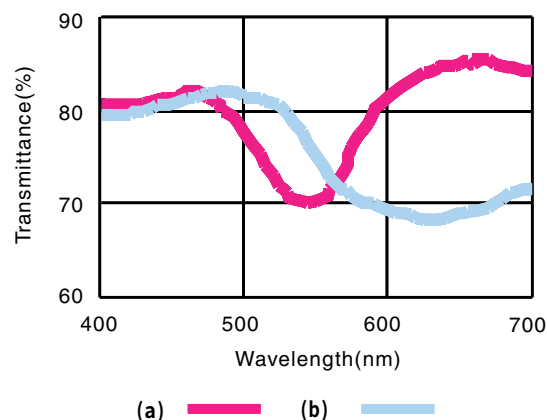
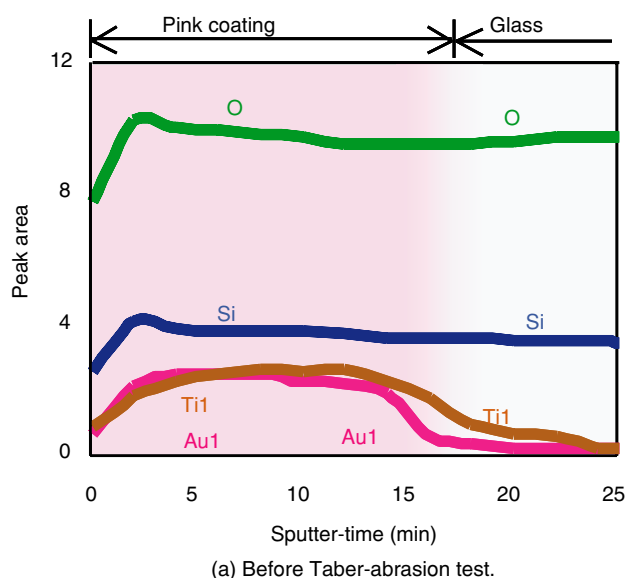
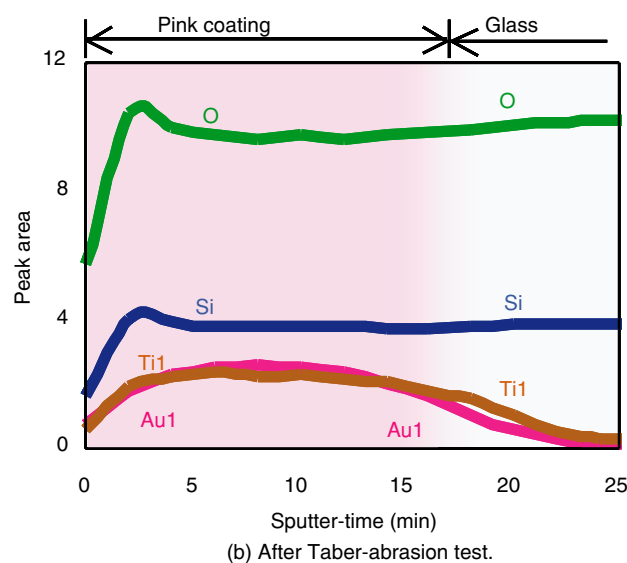


Fig.5 Transmittance spectroscopy of pink coatings (a) before abrasion test (b) after abrasion test.



(a) Before Taber-abrasion test.



(b) After Taber-abrasion test.

Fig.6 ESCA depth profile of pink coatings (a) before abrasion test. (b) after abrasion test.

Fig.6にテーバー試験前後のESCA depth profileを示した。両者に顕著な差は認められず、試験前後において膜組成の変化は生じていないものと推定された。

Fig.7にテーバー試験前後のXRDパターンを示した。試験後の変色部のAu (1,1,1) ピーク位置が低角度側にシフトしていることがわかった。これは金コロイドの結晶構造に歪みが生じていることを示唆している。

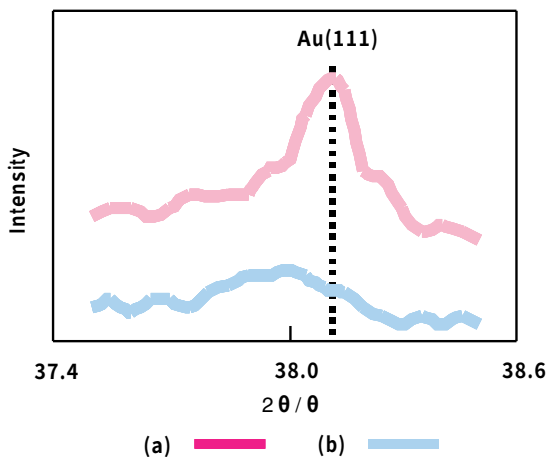


Fig.7 XRD pattern of pink coatings (a) before abrasion test and (b) after abrasion test.

Fig.8にテーバー試験前後のTEM像を示した。試験前の金コロイドの形状は球形であるが、試験後の変色部の形状は楕円形になっていることが判明した。

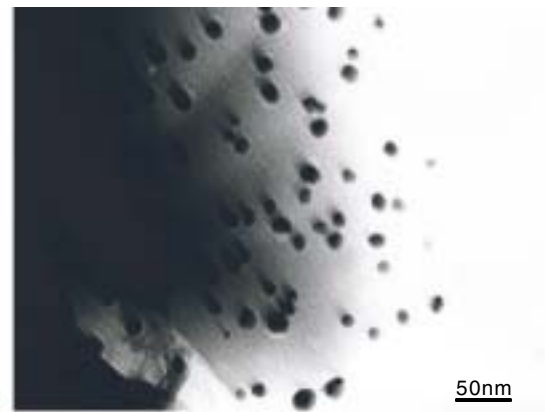
またテーバー試験前後のピンク膜の表面SEM観察を行ったところ、試験前の膜表面には金コロイドと推定される凸部の存在が認められたが、試験後の表面には凸部は消失していた。

これらの結果からテーバー試験による青色変色発生原因は、試験時に膜に加わる外力により膜表面に析出している金コロイドが円形から楕円形に形状が変化し、金コロイド内の電子の平均自由工程が長くなるため、見かけ上金コロイドの粒子径が大きくなったのと同じ効果を与えたためだと推定された。

さらにこの変色を防止する目的で、膜表面への金コロイドの析出を減少させるために、膜中の金コロイド量を相対的に減少させる検討を行った。ここでは、金量を一定として、マトリックスの SiO_2 、 TiO_2 成分を増加させて、厚膜化させることを検討した。

このように厚膜化させた膜表面のSEM観察を行ったところ、薄膜の時に認められた金コロイドに起因していると思われる膜表面の凸部は観察されなかった。

Fig.9に膜厚を変えて作製したピンク膜のテーバー試験を行った後のXRDパターンを示した。Au (1,1,1) ピークの低角度側へのシフトも抑制されていることがわかった。



(a) Before Taber-abrasion test.



(b) After Taber-abrasion test.

Fig.8 TEM images of Au colloids in pink coatings (a) before abrasion test and (b) after abrasion test.

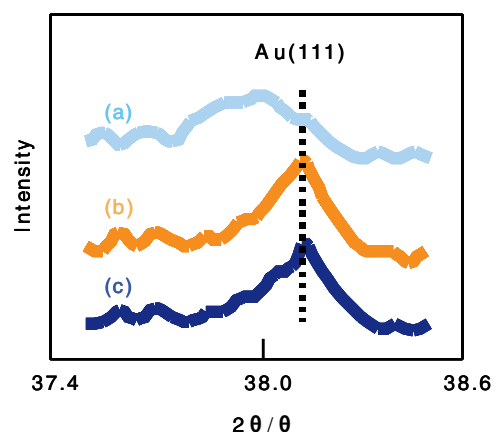


Fig.9 XRD patterns of pink coatings with various film thickness after Taber test. Film thickness; (a) 70nm, (b) 200nm, (c) 400nm.

さらにFig.10に膜厚を変えて作製したピンク膜のテーバー試験を行った後の透過色の変化（CIE色度図におけるxの変化量）を示した。膜厚が厚くなるにつれて透過色の変化は抑制され、200nm以上とすることで透過色の変化が目標透過色範囲（x、y）＝

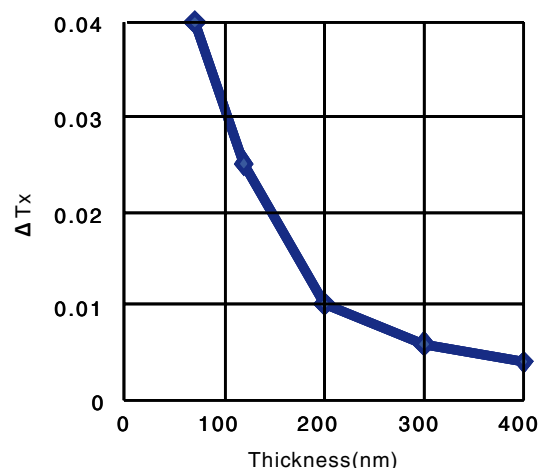


Fig.10 The degree of color change in CIE color index as a function of film thickness.

(0.314 ± 0.02 , 0.310 ± 0.02) に抑制された。

Table 3 に得られたピンク膜の耐久性試験結果を示した。

Table 3 Results of Stability Tests of Pink Coating.

Conditions	Results
Taber-abrasion 500g 1000cycles	Good
0.1N H ₂ SO ₄ 24hr	Good
0.1N NaOH 24hr	Good
350°C 24hr	Good
Sunshine weather O meter 100hr	Good

4. ま と め

金コロイドを用いて湿式法により、自動車用ピンクガラスを作製した。マトリックス成分としてSiO₂、TiO₂を用い、Au/SiO₂/TiO₂の固形分組成比を最適化することにより、金コロイドの粒子径およびマトリックスの屈折率を調整し、所望のコーラルピンク色が得られた。

また実用耐久性試験項目の一つであるテーバー磨耗試験において、透過色のピンクから青色への変色が観測されたが、これは磨耗試験時に加わる外力により塗膜表面の金コロイドが球形から楕円形に変形してしまうためであった。厚膜化して表面に析出する金コロイド量を低減させることにより塗膜の変色が抑制できることがわかった。

—参考文献—

- (1) K. Ishizeki et al., Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses, and Composites III, 163(2000).
- (2) T. Yoneda et al., *Thin Solid Films* **351**, 279(1999).
- (3) H. Tomonaga et al., *New Glass* **12**, 61(1997).
- (4) T. Yazawa et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **170** 105(1994).
- (5) 石関ら, 特開平11-349351.
- (6) U. Kreibig et al., *Surface Science*, **156**, 678(1985).
- (7) Y. Kurokawa et al., *Hetero. Chem. Rev.*, **1**, 309(1994).