

各 位

会社名 荒川化学工業株式会社
本社所在地 大阪市中央区平野町 1 丁目 3 番 7 号
代表者名 取締役社長 谷奥 勝三
(コード番号 4968 東証第一部)
問合せ先 常務取締役経営企画室長 延廣 徹
T E L (06) 6209-8500 (代表)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所との共同開発に関するお知らせ

当社と国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 中鉢良治】（以下「産総研」） 先進コーティング技術研究センター【研究センター長 明渡純】は、エアロゾルデポジション法（以下AD法）によるプラスチック基材への低温・低圧でセラミック膜をコーティングする新手法について共同開発いたしましたので、その概要について下記のとおりお知らせいたします。

記

(1) 概要

当社は、シングルナノサイズ以下のシリカ微粒子がポリマー中に均一に分散し、それぞれのシリカ微粒子がポリマーと共有結合を形成した特徴的な化学構造を有する有機無機ハイブリッド樹脂「コンポセラン」の事業展開をおこなっています。一方、産総研 先進コーティング技術研究センターは、常温固化現象を用いた画期的な無機コーティング法であるAD法を開発し、主に金属・セラミックなどの無機基材へと応用しています。

プラスチック材料は、軽量化が可能であることや成型の容易さから、金属材料やセラミック材料からの置き換えが進んでいますが、これらの無機材料が持つ硬さや耐傷性、ガスバリア性などの特性を再現するには至っていません。また、低温でのセラミック製膜を特長とするAD法のプラスチック基材への応用は、密着性、緻密性、透明性などにおいて十分な性能が得られず、実用化には至っていませんでした。

今回、共同開発チームは、それぞれ独自の技術を持ち寄り、プラスチック基材上に有機無機ハイブリッド膜を下地として形成し、更にAD法でセラミック膜を付ける手法により、実用的なセラミックの表面コーティングが可能となることを見出しました。本技術の応用範囲は極めて広く、自動車に使用されているガラス代替や、フラットパネルディスプレイの品質向上など、各種部材の軽量化や、ガスバリア性向上といった技術革新に貢献すると期待されます。

(2) 今後の展開

本成果の活用は、産総研の先進コーティング技術研究センターと日本ファインセラミックス協会（JFCA）による先進コーティングアライアンス（ADCAL、参加企業 40 社以上）を通じて協業企業を広く募集し、速やかな商品化をめざします（詳細は産総研プレスリリースをご参照下さい）。

先進コーティングアライアンス ホームページリンク <http://www.adcal.org/>

(3) 業績への影響

本件にともなう当社連結業績見通しへの影響につきましては、現在精査中です。今後開示すべき事項について確定了場合は、速やかにお知らせいたします。

以 上

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、
文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会

低温・低圧で、プラスチック基材上にセラミック膜をコーティング ープラスチック基材へのエアロゾルデポジション(AD)が可能にー

平成 29 年 6 月 16 日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
荒川化学工業株式会社

■ ポイント ■

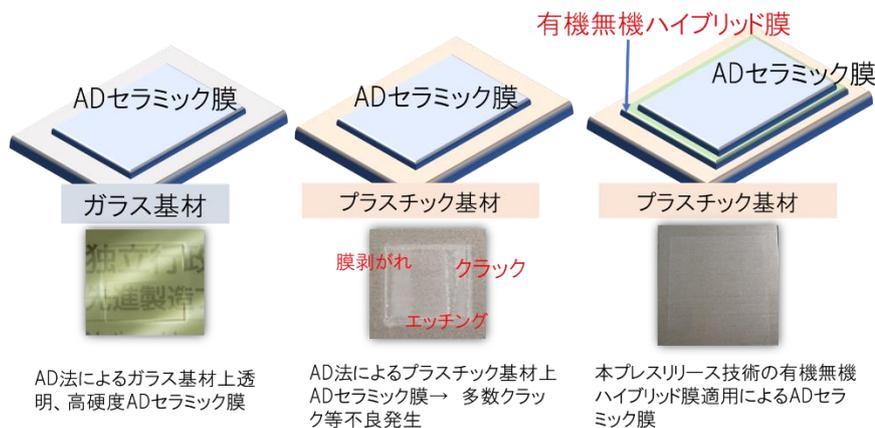
- ・ プラスチック基材の表面硬度、耐摩擦性が飛躍的に向上
- ・ 自動車の窓や車体、スマートフォンの筐体などへの実用化に期待
- ・ 先進コーティングアライアンスで協業企業を広く募集し速やかな実用化を目指す

■ 概要 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 中鉢 良治】(以下「産総研」という)先進コーティング技術研究センター【研究センター長 明渡 純】野田 浩章 招へい研究員、津田 弘樹 招へい研究員(実用化支援チーム)、明渡 純 微粒子スプレーコーティング研究チーム長(兼務)は、荒川化学工業株式会社【取締役社長 谷奥 勝三】(以下、「荒川化学」という)と共同で、有機無機ハイブリッド膜を中間層に用いて、産総研独自の常温製膜技術であるエアロゾルデポジション法(AD 法)により、プラスチック基材に高品質のセラミック膜を高効率でコーティングできる技術を開発した。

プラスチック材料は、自動車用部材などさまざまな用途で、軽量化などを目的に金属やセラミック材料からの置き換えが進んでいる。一方、硬さや、引っかきに対する耐性、ガスや水蒸気などに対するバリア性が劣るため、さまざまな方法での解決が試みられてきたが、実用に耐える性能には至っていない。その一つに AD 法によるセラミック膜コーティングがあるが、これまでプラスチック基材上に高品質のコーティングを行うことはできていなかった。

今回、プラスチック基材の上に、中間層として荒川化学の有機無機ハイブリッド膜を形成した後、AD 法によりセラミック膜を形成すると、プラスチック基材の表面硬度、耐摩擦性が飛躍的に向上した。また、得られたセラミック膜は実用レベルの密着性、緻密性、透明性も示した。今後は、この技術に関心のある企業を募り、共同でセラミック膜コーティングしたプラスチック部材などの実用化を目指す。



従来の AD 技術と今回開発した技術によるプラスチック上へのセラミック成膜

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、
文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会

■ 開発の社会的背景 ■

プラスチック材料は、自動車業界などさまざまな分野で、軽量化などを目的に金属材料やセラミック材料からの置き換えが進んでいる。一方、軽量化と引き換えに、金属やセラミックが持っていた硬さや引っかきに対する耐性、ガスや水蒸気などに対するバリア性が劣ってしまうため、さまざまな方法(光硬化ハードコート、ゾルゲル法、スパッタ法など)により、解決を試みられてきた。しかし、光硬化ハードコートやゾルゲル法による硬度向上やスパッタ法などによるバリア形成も、本来の無機材料の持つ性能を再現するには至らなかった。これらを解決できるような工業的方法があれば、より高品質、高性能な幅広い用途での応用が期待できる。

■ 研究の経緯 ■

産総研では、常温固化現象を用いた画期的なセラミックコーティング法である AD 法を開発(2004 年 5 月 20 日 産総研プレス発表)し、さまざまな用途に応用してきた。しかし、これまではそのほとんどが金属やセラミックなど無機基材へのコーティングであった。低温での製膜を特長とする AD 法のプラスチック基材への応用は、得られたセラミック膜の密着性、緻密性、透明性が十分ではなく、また、セラミック膜に多数のクラックが発生するなどの課題もあり、実用化には至っていなかった。

一方、荒川化学は、熱硬化や光硬化により有機無機ハイブリッド膜を形成するプレカーサーを事業展開している。この膜は、シリカ微粒子がポリマーのマトリックス中に均一に分散し、それぞれのシリカ粒子がポリマーと共有結合を形成している特殊な化学構造をもつ。

今回、産総研と荒川化学は、それぞれの独自の技術を持ち寄り、AD 法によるプラスチック基材上のセラミック膜の課題解決と特性の向上に取り組んだ。

■ 研究の内容 ■

今回開発した技術では、AD 法によりセラミック膜を成膜する前に、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどのプラスチック基材の表面に、有機無機ハイブリッド膜を形成する。その後 AD 法により成膜すると、高品質のセラミック膜がプラスチック基材上に形成され、実用的なセラミックの表面コーティングが可能となる。またポリカーボネートなどプラスチックの成型物についても、光硬化による有機無機ハイブリッド膜を中間層として用いて、透明で硬度の高いセラミック膜が形成できる。今回用いた有機無機ハイブリッド膜は荒川化学独自の材料で、10 ナノメートル以下のシリカ粒子が有機ポリマー中に分散しており、その微細なシリカ粒子が有機ポリマーとの間に共有結合を形成しているという特殊な構造の膜である。この微細で強固にマトリックスに結合したシリカ粒子により、プラスチック基材上であってもセラミック粒子が常温固化現象を起こすことができ、結果として高品質のセラミック膜の形成が可能になったと考えられる。なお、いくつかの実験から、シリカの粒子径が小さいほど、または共有結合が多いほどセラミック膜の品質が向上する結果が得られた。

図 1 に、有機無機ハイブリッド膜の共有結合がもたらす効果について推定したメカニズムを示す。

図1-A プラスチック基材上にAD法によるセラミック成膜

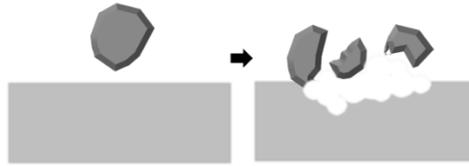


図1-B 共有結合をもたない層にAD法によるセラミック成膜

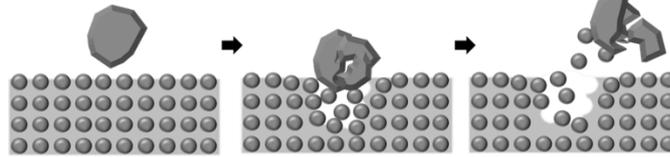


図1-C 共有結合をもつ有機無機ハイブリッド層にAD法によるセラミック成膜

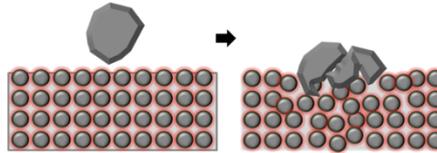


図 1 有機無機ハイブリッド膜の共有結合がもたらす効果の推定メカニズム

図 1-A は、シリカを含まないプラスチック基材などの有機基材にセラミック粒子を AD 法により成膜した場合、図 1-B はシリカを含むが共有結合をもたない膜にセラミック粒子を AD 法により成膜した場合、図 1-C は今回開発した技術で、共有結合をもつ有機無機ハイブリッド膜にセラミック粒子を AD 法により製膜した場合である。

図 1-A では、プラスチック基材などの有機基材上では、セラミック粒子が衝突したときに有機基材が破壊されて、セラミック層が形成できない場合が生じる。図 1-B では、シリカ粒子を含むために膜の硬度は高いが、シリカ粒子が有機マトリックス内に保持されにくいいため、プラスチック基材同様に膜の破壊が起こったり、セラミック粒子が衝突破壊後に十分に密着することができず、セラミックの成膜が十分になされない。一方、図 1-C では、シリカと有機ポリマーとの強固な共有結合により、AD 法によるセラミック粒子の衝突に対して十分な強度をもち、シリカ粒子も有機マトリックス内に保持される。そのため、セラミック粒子の適切な破碎、基材や粒子間の強固な密着を得て成膜できると考えられる。

図 2 は 10 ナノメートル以下のシリカ粒子がポライミド内に分散した有機無機ハイブリッド膜の透過型顕微鏡写真である。それぞれのシリカ粒子がポライミド鎖と共有結合で強く結びつくことで、ポライミド膜上の AD 法によるセラミック層の形成が可能となる。

PET 基材やポリカーボネート基材などのプラスチック基材にセラミック膜を形成させる際には、以下の有機無機ハイブリッド材料を下塗り(アンカーコート)に用いる。

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、
文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会

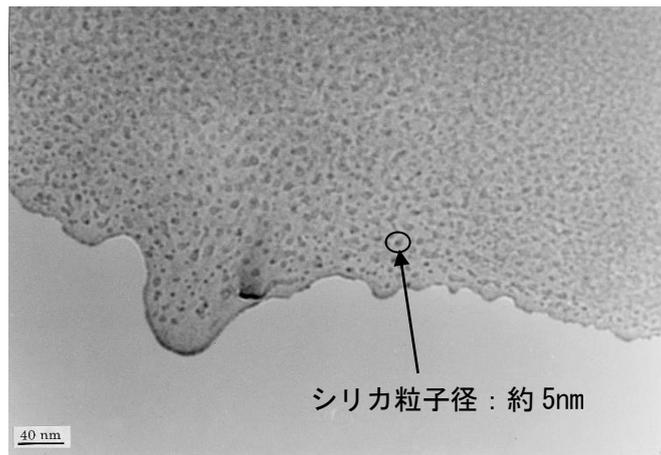


図 2 有機無機ハイブリッド膜の透過型電子顕微鏡写真

図 3 に今回有機無機ハイブリッド膜として用いたシラン変性エポキシ樹脂(コンポセラン E シリーズ)の化学構造を示す。シリカ粒子が、硬化したエポキシ樹脂のマトリックスと多くの共有結合で結合していることが特徴である。

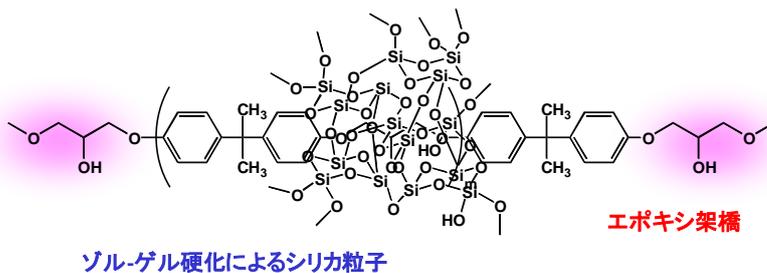


図 3 シラン変性エポキシ樹脂(コンポセラン E シリーズ)の化学構造

また有機無機ハイブリッド膜として、図 4 に示すシルセスキオキサンを用いる方法も有効であった。シルセスキオキサンには図中 R で示した箇所に光硬化できる置換基を導入し、紫外線で光硬化させると有機無機ハイブリッド膜が形成される。

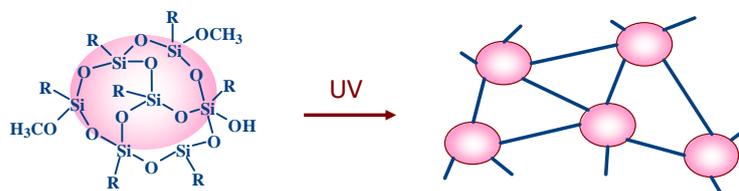


図 4 シルセスキオキサンを用いた有機無機ハイブリッド形成イメージ

これまで AD 法で厚いセラミック膜を成膜したい場合や硬いプラスチック成型体にセラミック膜コーティングを施したい場合には、成膜時に発生する応力により、セラミック膜が割れたり、剥がれたりする課題があった。このような場合の対策として、プラスチック基材と有機無機ハイブリッド膜の間に応力緩和の役割を担う機能も付与した積層構造を形成させると、自動車用のガラスやスマートフォンの筐体きょうたいのような強い基材上でもセラミック膜を形成できる。

従来のプラスチック基材ハードコートは、プラスチック基材上に強く密着した強固な無機膜が形成でき

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、
文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会

なかったため、鉛筆硬度で 5H 以上を得るためには特殊なプラスチック基材を用いる必要があった。また、鉛筆硬度は出てもスクラッチ性(テーパー摩耗)や透明性、耐薬品性は十分ではなかった。これに対し、今回の成果では、AD 法によってプラスチック基材上に強く密着した高硬度のセラミック膜を形成でき、またプラスチック基材としては幅広い一般的な材料が使えるので、透明性や硬度、耐薬品性に優れた利用用途の高いハードコートが得られる。図 5 に市販の従来技術との比較を含めた、硬度、透明性や耐傷性の実験結果を示す。アルコール滴下テストは膜品質を調べる試験の一つで、緻密性や密着度合を観察できる。

耐傷性テストでは、スチールウールを試料に擦りつけて、傷の入りやすさを観察した。鉛筆硬度では膜の硬さを鉛筆の硬さと比較・観察している。なお、鉛筆硬度に関しては、膜表面の摩擦が低くなると硬度が高くなる可能性があるため、絶対値ではなく参考実験結果として記載している。

基材	ポリカーボネート			本技術		
	なし		市販ハードコート	有機無機ハイブリッド膜	ガラス	SUS
中間膜	なし		市販ハードコート	有機無機ハイブリッド膜	なし	
AD成膜層	なし	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
透明性	優	悪	悪	良	良	-
アルコール滴下テスト *1	-	クラック、剥離加速	クラック、剥離加速	変化なし	変化なし	変化なし
耐傷性テスト(傷個数) *2	70-90	試験できず	20-40	2-5	0	1-5
鉛筆硬度 *3	HB	試験できず	F	4-6H	6H以上	6H以上

*1 セラミック成膜層の緻密度、密着性を確認するための加速試験。膜上にエタノールを滴下し、クラックの発生を観察する。

セラミック膜の緻密度や密着性が悪いと、エタノールが欠陥部分に浸透することによりクラックなどの発生を加速させる。

*2 スチールウール 100g 荷重、50回の擦り試験後の1cm2面積当たりの傷の個数

50回擦り後の表面の傷の個数を目視にてカウントしたものを個数とした。

*3 JIS K5600-5-4 (ISO 15184) 鉛筆硬度試験法を使用。

コーティング膜に、任意の硬さの鉛筆を45度の角度で750gの荷重で押し、傷が入った鉛筆硬度の一段下を鉛筆硬度とする(例 HBで傷が入ったら鉛筆硬度はB)

図 5 市販の従来技術との比較を含めた、硬度、透明性や耐傷性などの試験結果

図 6 に、耐傷性テスト後のポリカーボネート基板と AD 法によるセラミック膜の表面写真を示す。ポリカーボネート基板では全面に多数の傷が観察されたが、セラミック膜(本試験ではセラミックにアルミナを使用)では傷が非常に少ない。本技術により、耐傷性が大幅に向上することが示されている。

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、
文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会

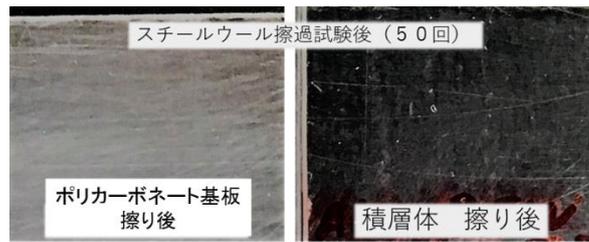


図 6 耐傷性テスト後の写真

これらの結果から、今回開発した技術によるセラミック膜コーティングにより、プラスチック基材のセラミック膜の硬度や耐傷性が、透明性を保ちながら大幅に向上したことがわかる。

今回、開発した技術により、プラスチック基材上に密着性が高く、緻密性、透明性に優れたセラミック膜が低温・低圧で作製でき、セラミック本体にほぼ等しい表面硬度が得られるので、プラスチックの耐傷性や耐久性を大幅に向上できる。例えば、自動車用部材(ボディー部材や塗料、窓部材など)に適用すると、これまで金属やガラスで構成されていた部材を、表面に成膜したセラミック膜によって耐傷性や耐久性を維持しつつ、プラスチックをベースにした軽量でデザイン性の高い成型部材に置き換えることができると考えられる。他にも、密着性の良い膜厚 5 マイクロメートル(μm)以下のセラミック層を、裏面が粘着性を持つ樹脂フィルム上に形成することで、フレキシブルで表面硬度とバリア性の高い透明なセラミック積層フィルムを作製できる。このフィルムをスマートフォンや自動車ボディーの保護フィルムとして貼り付ければ、セラミックなみの表面硬度が期待できる。

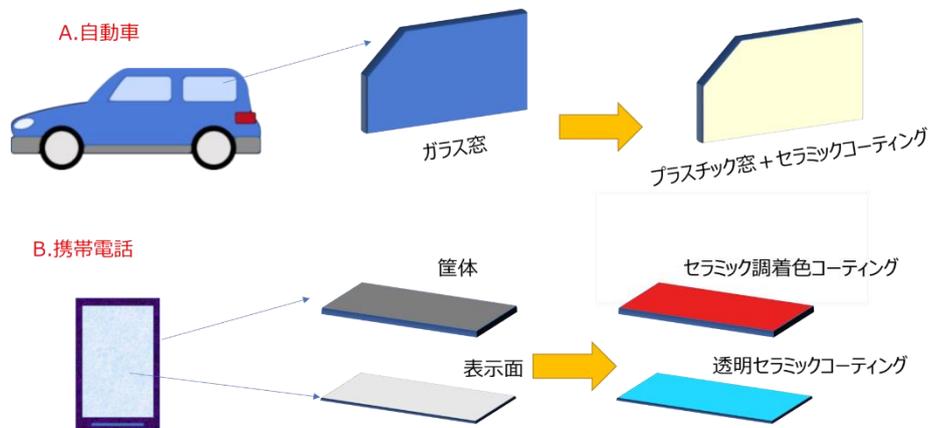


図 7 今回開発した技術の出口イメージ例

■ 今後の予定 ■

今後は、今回開発した技術をさまざまな分野の出口企業に展開し、プラスチック部材上のセラミックコーティング技術として、工業的な実用化を促進していく。なお、本成果の活用には、先進コーティング技術研究センターと日本ファインセラミクス協会(JFCA)で協定を結び立ち上げた[先進コーティングアライアンス\(ADCAL\)](#)の活動を通して、協業企業を広く募集し速やかな商品化をめざす。

■ 本件問い合わせ先 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、
文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会

先進コーティング技術研究センター (実用化支援チーム)

招へい研究員 野田 浩章 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5
TEL : 029-861-5079
E-mail : hiroaki.noda@aist.go.jp

先進コーティング技術研究センター

研究センター長 明渡 純 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5
E-mail : akedo-j@aist.go.jp

【取材に関する窓口】

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 企画本部 報道室

〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1

つくば本部・情報技術共同研究棟 8F

TEL : 029-862-6216 FAX : 029-862-6212 E-mail : press-ml@aist.go.jp

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、
文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会

【用語の説明】

◆有機無機ハイブリッド膜

シリカとポリマー材料を分子のレベルで複合化した荒川化学独自のハイブリッド膜。アルコキシシランオリゴマーをポリマーの特定の部分に化学反応させたシラン変性ポリマーを用いる。シラン変性ポリマーをコーティング後、熱硬化させることによって、ポリマーのマトリックスと微細シリカが多数の共有結合で繋がったポリマー・シリカハイブリッド膜が生成する。アルコキシシランを結合させる位置を選択することにより有機無機ハイブリッド膜の物性を制御し、シランとポリマーの長所を生かした複合化が可能。

◆エアロゾルデポジション法 (AD 法)

固体状態のセラミック微粉末を常温で基板に吹き付けることにより、加熱することなく機械的な衝撃力だけで、緻密で高透明、高強度、高密着力のセラミック被膜を形成する手法。従来の製膜法に比べて飛躍的な製膜速度の向上とプロセス温度の低下が実現した。これにより、機能部品の製造プロセスにおいて、高機能化とエネルギー消費の低減、工程数の削減、コストダウンをもたらすと期待され、技術競争力と環境負荷低減という観点からも重要な技術。

AD 法では、コーティング手法の簡便性と相まって、従来の技術をしのぐ密着性と緻密性、平滑性が得られるため、耐摩耗性コーティングや燃料電池、高性能固体電池部材のためのプロセス技術として、機械、航空、エネルギー関連分野に、また、生体適合性セラミック材料の金属部材コーティングによる、耐久性の高い人工関節や生体インプラントの開発などの医療関連分野などに結びつく可能性もある。

◆光硬化ハードコート、ゾルゲル法、スパッタ法

従来プラスチック上へのコーティング技術として使われてきた技術。光硬化ハードコートは、紫外線 (UV) の照射により硬化された有機物ハードコート。ゾルゲル法は例としてアルコキシンド系ゾルなどを加熱処理するなどして、無機酸化物 (セラミックやガラスなど) を形成する方法。スパッタ法は金属表面に高エネルギー粒子を当て、出てきた金属原子を対象の表面に付着させて薄膜形成する方法。

◆プレカーサー

反応前駆体。目的とする物質、製品などを反応、合成、製造する前段階の物質や製品などを指す。ここで言うプレカーサーは、荒川化学が有機無機ハイブリッド膜を形成するための前駆体を示す。

◆アルコール滴下テスト

AD 法によるセラミック成膜を行った後、セラミック膜が緻密に、強固に形成できているかどうかを定性的に加速して調べることができる試験法。もし、セラミック膜が緻密でなく、また基板や粒子間の密着が弱い場合、アルコールが浸透し、膜が膨潤することでクラックや剥離が加速されるために目視にて膜の緻密度、密着性を判断しやすい。