

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-7185

(P2009-7185A)

(43) 公開日 平成21年1月15日(2009.1.15)

(51) Int.Cl.

C03B 8/02 (2006.01)

F 1

C03B 8/02
C03B 8/02Z
B

テーマコード(参考)

4 G 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2007-167522 (P2007-167522)

(22) 出願日

平成19年6月26日 (2007. 6. 26)

(71) 出願人 599056437

スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー
アメリカ合衆国 55133-3427
ミネソタ州, セント ポール, スリーエム
センター ポスト オフィス ボックス
33427

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敏

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】独立ガラスセラミックフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】ゾル-ゲル法を用いて、長時間の乾燥を必要とせず、かつ、収縮によるクラック又は変形を生じにくい、独立ガラスフィルムを製造する方法を提供する。

【解決手段】pH 4 以下に調整したコロイダルシリカゾルと、ジルコニウム含有化合物と、バインダーと、該バインダーと 50 以下で架橋しうる架橋剤とを混合して、混合液を製造する工程と、

前記混合液を基材上に塗布する工程と、

塗布された混合液を乾燥し、前記基材上に前駆体フィルムを形成する工程と、

前記前駆体フィルムを前記基材から剥離する工程と、

剥離された前駆体フィルムを焼成する工程と、を含む、独立ガラスセラミックフィルムの製造方法を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

pH 4 以下に調整したコロイダルシリカゾルと、ジルコニウム含有化合物と、バインダーと、該バインダーと 50 以下で架橋しうる架橋剤とを混合して、混合液を製造する工程と、

前記混合液を基材上に塗布する工程と、

塗布された混合液を乾燥し、前記基材上に前駆体フィルムを形成する工程と、

前記前駆体フィルムを前記基材から剥離する工程と、

剥離された前駆体フィルムを焼成する工程と、を含む、独立ガラスセラミックフィルムの製造方法。 10

【請求項 2】

前記架橋剤は、20 ~ 30 で前記バインダーと架橋しうることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。 10

【請求項 3】

前記バインダーはポリビニルアルコールであり、前記架橋剤は、ジアルデヒド、N-メチロール化合物及び炭酸アンモニウムジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。 10

【請求項 4】

前記架橋剤はグリオキサールである、請求項 3 に記載の製造方法。 10

【請求項 5】

前記ジルコニウム含有化合物は硝酸ジルコニル及び酢酸ジルコニルである、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。 20

【請求項 6】

前記混合液はアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかをさらに含む、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。 20

【請求項 7】

前記混合液は、水と混和性があり、沸点が 100 以上の有機溶剤を有機添加剤としてさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。 20

【請求項 8】

前記有機添加剤は、アルカノールアミン、乳酸、多価アルコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の有機溶剤である、請求項 7 に記載の製造方法。 30

【請求項 9】

pH 4 以下に調整したコロイダルシリカゾルと、ジルコニウム含有化合物と、バインダーと、前記バインダーと 50 以下で架橋しうる架橋剤とを混合して得られる、独立ガラスセラミックフィルム製造用前駆体混合物。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は独立ガラスセラミックフィルムの製造方法に関する。 40

【背景技術】

【0002】

ゾル-ゲル法は、金属アルコキシド等の有機金属化合物溶液や無機化合物溶液から金属酸化物もしくは水酸化物ゾルを得、さらにこれをゲル化し、このゲルを加熱することによりセラミックやガラスを作製する方法である。

ゾル-ゲル法を用いた SiO_2 ガラスの作製方法も従来より知られており、非特許文献 1 に紹介されているが、その多くは、金属アルコキシド溶液を用いてガラスや導体等の基板上に、基板と一体として形成された 1 μm 未満の薄いコーティング膜の作製方法である。ゾル-ゲル法を用い、基板等とは別体の独立したバルク状の SiO_2 ガラス体の作製方法についても検討されているが、乾燥工程でのクラックの発生を防止するため、一般に非常に特殊な乾燥機（超臨界乾燥）を必要とする。また、そうでない場合でも、非常にゆっくり

した乾燥を必要とする。例えば、特許文献1（特開昭61-236619号公報）はゾル-ゲル法による石英ガラスの製造法を記載している。その乾燥方法では20で一晩放置した後、容器の蓋として所定の開口率のものを用いて、60で10日間乾燥させている。また、特許文献2（特開平4-292425号公報）においてゾル-ゲル法によるシリカガラスの製造法を教示している。そこでは原料ゾルをシャーレに入れ、室温でゲル化させた後、シャーレの蓋を穴のあいたものに代えて、60で100日間乾燥させている。このような長時間の乾燥は製造を非常に困難なものにしている。

【0003】

また、上述するバルク状のSiO₂ガラスは、数10mm以上の厚みを持つバルク体が主体であり、基板と別体で、支持体を必要としない独立した薄いフィルム状のガラス（以下、「独立ガラスフィルム」という）ではなく、かかるフィルムを作製する方法は知られていない。

10

【0004】

【非特許文献1】「ゾル-ゲル法の科学」 作花済夫著 アグネ承風社

【特許文献1】特開昭61-236619号公報

【特許文献2】特開平4-292425号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来の独立フィルムの製造の試みにおいて、乾燥後に、焼成を行い、最終のフィルムとする必要があるが、バインダーの乾燥に長時間を要する問題に加えて、乾燥フィルムを焼成する際に乾燥フィルムがさらに収縮し、それにより、得られるガラスフィルムに変形又はクラックを発生するという問題がある。特に、フィルムが薄い場合、収縮によるフィルムの丸まり等が生じやすい。このため、クラック又は変形を生じない独立ガラスフィルムを製造する方法が存在することが望まれている。また、このような独立ガラスフィルムが高い耐スクラッチ性を有することも望まれる。

20

そこで、本発明の目的は、ゾル-ゲル法を用いて、長時間の乾燥を必要とせず、かつ、収縮によるクラック又は変形を生じにくい、独立ガラスフィルムを製造する方法を提供することである。また、本発明の別の目的は、耐スクラッチ性を有する独立ガラスフィルムを製造する方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、1つの態様によると、

pH4以下に調整したコロイダルシリカゾルと、ジルコニウム含有化合物と、バインダーと、該バインダーと50以下で架橋しうる架橋剤とを混合して、混合液を製造する工程と、

その混合液を基材上に塗布する工程と、

塗布された混合液を乾燥し、基材上に前駆体フィルムを形成する工程と、

その前駆体フィルムを基材から剥離する工程と、

剥離された前駆体フィルムを焼成する工程と、を含む、独立ガラスセラミックフィルムの製造方法を提供する。

40

【0007】

本発明は、別の態様によると、

pH4以下に調整したコロイダルシリカゾルと、ジルコニウム含有化合物と、バインダーと、該バインダーと50以下で架橋しうる架橋剤とを混合して得られる、独立ガラスセラミックフィルム製造用前駆体混合物を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の製造方法によれば、耐候性、耐熱性、耐食性、耐スクラッチ性がよい、ZrO₂微結晶を含む無機ガラスセラミックフィルムを得ることができる。混合液を作製する際

50

に、ジルコニウム含有化合物を混合する前に、シリカゾルのpHを4以下に調整するため、シリカゾルとジルコニウム含有化合物との良好な分散混合状態を得ることができる。その結果、クラックが少ない透明な独立フィルムが得られる。また、この製造方法によれば、乾燥時間を短時間にすることができる。さらに、50以下の低温でバインダーが架橋剤によって架橋されるので、乾燥時及び焼成時に、収縮が抑制され、フィルムの変形及びクラックの形成を抑制できる。その結果、平坦性の高い独立フィルムを得ることができる。独立なフィルムであるため、板状のものに比べ、柔軟性を有する。また、種々の基材に貼りあわせて使用することもできる。

本発明の独立ガラスセラミックフィルム製造用前駆体混合物によれば、上述する本発明の製造方法を用いて、耐候性、耐熱性、耐食性、耐スクラッチ性がよく、平坦性が高い無機ガラスセラミックフィルムを製造できる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明を好適な実施態様について説明する。

本発明の製造方法によれば、 SiO_2 母材ガラスと、その母材ガラス中に分散された微結晶 ZrO_2 粒子とを含む、平坦性が高く、支持体を必要としない独立ガラスセラミックフィルムが得られる。

なお、本明細書において、本発明の方法によって製造される、 ZrO_2 微結晶を SiO_2 母材中に分散している独立ガラスフィルムを「独立ガラスセラミックフィルム」又は単に「独立ガラスフィルム」と呼ぶ。

20

この独立ガラスセラミックフィルムは、例えば以下に説明するゾル-ゲル法を使用した製造方法により作製される。この作製方法においては、まず、酸性に調整されたコロイダルシリカゾルに、硝酸ジルコニルなどのジルコニウム含有化合物と、バインダー及びその架橋剤とを混合し、混合液を作製する。次にこの混合液を基材上に塗布し、乾燥し、基材上に前駆体フィルムを形成する。その後、この前駆体フィルムを基材から剥離し、焼成することで SiO_2 ガラス中に ZrO_2 微結晶が分散されたガラスセラミックを得ることができる。

<独立ガラスセラミックスの製造方法>

以下、本発明の独立ガラスセラミックスの製造方法の各工程についてより詳細に説明する。

30

【0010】

まず、コロイダルシリカゾル、ジルコニウム含有化合物、バインダー、バインダーの架橋剤及び必要に応じて添加物を混合し、独立ガラスセラミックフィルム製造用前駆体液（混合液）を準備する。以下、混合液の各成分について説明する。

コロイダルシリカゾルとしては、シリカ微粒子が分散媒に安定に分散したコロイダルシリカゾルを用いる。分散媒の種類に特に限定はしないが、水を分散媒とする、いわゆる水性のシリカゾルを用いることができる。シリカ粒子径としては550nm以下が望ましく、例えば300nm以下、100nm以下である。シリカ微粒子の径が大きすぎると、透明性をもったフィルムを形成することが困難になる。また、粒子径が大きいものは分散安定性が低下するため不均質になり易い。更には粒子径が大きすぎると、粒子間の空隙寸法も大きくなるため緻密化に必要な温度が高温化する。一方、シリカ微粒子の粒子径は好ましくは4nm以上である。粒子径が小さすぎると、クラックを生じやすく、このため、独立フィルムを形成することが困難になる傾向があるからである。

40

【0011】

また、シリカゾルは、硝酸ジルコニルなどのジルコニウム含有化合物と混合されるが、その前に、シリカゾルは酸性、具体的にはpH4以下、より好ましくはpH3以下に調整しておく。シリカゾルのpHがこの条件を満たす場合、ジルコニウム含有化合物がゲル化を生じ又は沈殿を生じるのを抑制し、シリカゾル中に均質にジルコニウムを分散させることができる。

なお、あらかじめ酸性に調整された市販のコロイダルシリカを用いることもできるが、

50

中性もしくはアルカリ性のコロイダルシリカを使用する場合は、ジルコニウム含有化合物を混合する前に、塩酸、硝酸、酢酸などの酸性水溶液を追加することで、コロイダルシリカゾルのpHを4以下に調整してもよい。なお、このpH値はジルコニウム含有液を混合する直前のコロイダルシリカ溶液のpH値である。

【0012】

上記のコロイダルシリカゾルは、ジルコニウム含有化合物と混合される。混合されたジルコニウム含有化合物は、焼成時に酸化ジルコニウム(ZrO_2)微結晶を生じることができるものであればよい。具体的には、硝酸ジルコニル及び酢酸ジルコニルを用いることができるが、硝酸ジルコニルは緻密でかつ透明な独立フィルムを得ることができる点で望ましいジルコニウム含有化合物である。

なお、シリカゾルに混合する際、ジルコニウム含有化合物は、粉末などの固体形態のものを直接混合させてもよいし、ジルコニウム含有化合物を水に溶かした水溶液とした後、シリカゾルと混合しても良い。

【0013】

ジルコニウム含有化合物の量は、得られるシリカ-酸化ジルコニウム($SiO_2 + ZrO_2$)独立ガラスセラミックフィルムの質量に対して ZrO_2 の質量に換算して10質量%以上60質量%以下であることが望ましい。例えば15質量%以上、20質量%以上例えば55質量%以下、50質量%以下とする。

ZrO_2 添加量が高すぎると、混合液を乾燥する段階、或いは前駆体フィルムを焼成する段階でクラックが発生しやすくなる。

【0014】

上述のシリカゾルと、ジルコニウム含有化合物とともに、バインダーが混合される。バインダーとしてはポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子が挙げられる。多量のバインダーの添加は焼成工程前の前駆体フィルムの強度向上には望ましいが、その後の焼成工程で大きな収縮やそれに伴うクラックを発生させる傾向がある。また、多量のバインダーの添加は製造コストを高くしてしまう。このため、バインダー添加量は少ないほうが望ましく、その量は、得られるシリカ-酸化ジルコニウム($SiO_2 + ZrO_2$)独立ガラスセラミックフィルムの質量に対して(すなわち、シリカ及び酸化ジルコニウムからなる無機固体分に対する質量%として)、100質量%以下が望ましく、例えば80質量%以下、50質量%以下である。一方、バインダーの量が少なすぎると、グリーンの強度が十分でなく、焼成前の剥離工程でフィルムが破壊されやすくなる。好ましくは、バインダーの添加量はシリカ及び酸化ジルコニウムからなる無機固体分に対する質量%で2~100%である。好ましくは5~50%である。

【0015】

上述のシリカゾルと、ジルコニウム含有化合物、バインダーとともに、バインダーを架橋する架橋剤を混合されて混合液を形成することが望ましい。架橋剤は混合液の調製から乾燥工程までのいずれかの段階でバインダーを架橋すればよいが、特に、後述する塗布工程後の、乾燥工程の温度で、バインダーを架橋できる架橋剤が望ましい。したがって、比較的低温でバインダーの架橋ができる架橋剤が望ましい。例えば50以下の温度、40

以下、30以下、あるいは室温でバインダーの架橋が生じうる架橋剤が使用できる。膜の収縮が始まる乾燥時、及び収縮が進行する焼成時に、バインダーをある程度架橋できるため、収縮による変形を抑制できる。また、取り扱いを容易にするためには、架橋温度が20以上、室温以上のものを使用するとよい。

たとえば、バインダーがポリビニルアルコール、メチルセルロースヒドロキシプロピルセルロースである場合、架橋剤は、ジケトンなどの多官能ケトン、N-メチロール化合物、ポリアルデヒドやアルデヒド基を含むポリマー、コハク酸やフマル酸などのポリカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリアクロレイン、炭酸アンモニウムジルコニウム又はそれらの混合物から選ばれることができる。かかる架橋剤はジアルデヒド、N-メチロール化合物、炭酸アンモニウムジルコニウム又はそれらの混合物であり、例えば好適な例としてグリ

オキサールを挙げることができる。グリオキサールは、20～30の温度条件、すなわち室温での乾燥工程において、ポリビニルアルコール等のバインダーを架橋するため、乾燥による、変形収縮を抑制しうる。架橋剤の添加量は、バインダー100質量部に対し、好適には50質量部以下、例えば40質量部以下、30質量部以下である。また、0.1質量部以上、例えば1質量部、5質量部以上である。架橋剤の量が多すぎると、混合液（前駆体）中の有機含有量が高くなるため、焼結収縮を大きくするとともに、場合によっては、不均質な未焼成乾燥膜（グリーン）を与えるために好ましくない。また、架橋剤の量が少なすぎると、グリーン中の架橋密度を高めることができず、十分なグリーン硬度を与えることができず、続いて行う焼成工程で変形が大きくなる。

【0016】

10

また、混合液中には、上記バインダーのほか、有機添加剤を添加してもよい。有機添加剤としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミンなどのアルカノールアミン類の他、-ブチロラクトン、乳酸、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、1,4ブタンジオールなどの多価アルコール、更にはエチレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール誘導体が挙げられる。有機添加剤は、好ましくは、水と混和性があり、沸点が100以上の有機溶剤である。これは乾燥過程で水が蒸発しても残りえる液体であることが望ましく、水と混和しないと不均質な構造を作るからである。有機添加剤の添加量は、バインダー100質量部に対して10質量部以上加えることができる。例えば20質量部以上、30質量部以上である。バインダー量に限定はないが、100質量部以下であってもよい。あるいは90質量部以下、70質量部以下でもよい。有機添加剤を添加すると、乾燥速度を制御し前駆体フィルムのクラックを生じにくくするとともに、前駆体フィルムに柔軟性を付与し、ハンドリング性が改善される。添加量が大きすぎると、フィルムの乾燥を著しく遅らせることになる。

20

また、混合液中には、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物を添加することもできる。これらの化合物は焼成に必要とされる温度を低下させることができる。アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物は水溶性の化合物やそれらを水に溶解させた水溶液としてゾルと混合することができます。用いられる化合物としては硝酸塩、酢酸塩などの塩であることが望ましい。これらの化合物の添加量は、マトリックスであるSiO₂の量に対して20モル%以下、例えば10モル%以下、または8モル%以下である。過剰な添加は焼成温度を低下させるが、乾燥工程で膜にクラックを誘発するとともに、最終製品である独立ガラスフィルムの耐水性や機械強度を著しく低下させことがある。以下に、8モル%に相当するアルカリ金属及びアルカリ土類金属の質量%を下記の表1に示す。

30

【0017】

【表1】

表1

添加されるアルカリ金属及びアルカリ土類金属	酸化物としての質量% (8mol%に相当)
Na	4.3
K	6.4
Rb	12
Cs	17
Mg	5.5
Ca	7.5
Sr	13

40

【0018】

50

なお、添加量が少なすぎると、添加効果が現れない。最低添加量は、上記添加量に示した量の1/30以上、1/20以上、あるいは1/10以上でもよい。

【0019】

さらに、本発明で使用されうる添加剤としては、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物以外のシリカ融点を低下させうるものとして、ホウ酸などのホウ素化合物、また、シリカ融点を低下させうるもののか、遷移金属や希土類を挙げることができる。このような添加剤の添加量は例えば10wt%以下が望ましい。融点を下げうるもののが多すぎる場合、有機物の完全な分解揮発前にガラス化が生じ、焼成後にガラスの中に残留炭素を残す恐れがある。

【0020】

また、混合液に、界面活性剤を加えてよい。界面活性剤は、前駆体フィルムと基材との密着を抑制し、前駆体フィルムを基材から剥離し易くする効果がある。なお、界面活性剤の種類に限定はないが、例えばシリカゾルとの混合安定性が良好なポリオキシエチレンアルキルアミン等が使用できる。

【0021】

得られた混合液を、基材上に塗布する。基材としては、ポリエチレンテレフタレート(PE-T)などのポリエスチルフィルム、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などのアクリルフィルム、ポリカーボネット及びポリイミド等、プラスチックフィルムのほか、ガラスやセラミック板、金属板などが挙げられる。基材は、乾燥後の前駆体フィルムの剥離を容易にするように、シリコーン処理などの剥離処理を施されたものであってよい。しかし、比較的に薄いフィルムを形成する場合には、フィルム形成能力が低下しないように剥離処理を施さない基材を用いたほうがよい場合もある。基材上への塗布にはダイコート、スプレーコート、バーコート、ナイフコート、キャスティング、スピンドルコート、スクリーン印刷などの印刷法等の種々の方法を用いることができる。

基材に塗布された混合液は、乾燥され、前駆体フィルムとなる。乾燥は室温(25)または加熱状態で、大気圧又は減圧下に行なうことができる。室温(25)では、数時間の乾燥で十分であるが、作業日程にあわせ一昼夜乾燥させてもよい。

乾燥後、前駆体フィルムは基材より剥離される。なお、必要に応じ剥離後の前駆体フィルムは、適当な寸法に裁断してもよい。

この後、剥離した前駆体フィルムを焼成する。焼成には電気炉を用いることができ、加熱初期における有機物がバーンアウトされる温度(約450～500以下)ではゆっくりとした加熱、たとえば、5/分の昇温速度、3/分、またはは1/分で加熱する。その後、最終温度までは、それより速い昇温速度、たとえば、5～10/分で昇温を行なってよい。最終温度である焼成温度で15分間以上の焼成で独立ガラスセラミックフィルムを形成することができる。焼成温度は、通常、600～1300である。なお、混合液に、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物を添加した場合は、緻密化に必要な焼成温度を下げることができる。

なお、前駆体フィルムを焼成前に剥離するのは、剥離しないと、焼成時の加熱によって基材と前駆体フィルムとの間に応力が生じ、クラックが生じやすくなるからである。

【0022】

上記本発明の実施の態様の製造方法によれば、フィルム形成用混合液がジルコニウム含有化合物及びバインダーとその架橋剤とを含んでおり、乾燥時及び焼成時においてクラックおよび変形を生じにくい。この実施の態様の製造方法により得られた独立フィルムは、X線回折(XRD)分析及び走査型電子顕微鏡(TEM)による分析によって、 SiO_2 母材ガラスと中に分散された微結晶 ZrO_2 粒子を含むことが確認できる。また、XRD分析及びTEM分析によると、微結晶 ZrO_2 粒子は粒子径が100nm以下であることも分かる。このような微結晶 ZrO_2 粒子を含む独立ガラスセラミックフィルムは、耐スクランチ性が高く、透明である。さらに、得られる独立ガラスセラミックフィルムは、その厚さを広く変更することができ、たとえば、5μm～2mmのフィルムを得ることができる。特に、10～100μmの厚さの薄い独立フィルムは無機フィルムであるが、十分な

可とう性を示す。なお、フィルムの厚さはマイクロメーターや顕微鏡観察などによって測定される。

【0023】

<独立ガラスセラミックフィルムの用途>

製造された独立ガラスセラミックフィルムは、種々の他の材料に貼り付けて使用することができる。プラスチックフィルム、金属、木材、コンクリート、セラミック等に貼り付けて使用できる。貼り付ける他の材料としては、金属、コンクリート、セラミックなどの耐熱性を持つものでもよいし、耐熱性を持たないプラスチックフィルムや紙類にも貼り付けて用いることもできる。本発明で得られた独立ガラスセラミックフィルムを他の材料に施すことにより、種々の他の材料の耐熱性を高めたり、耐スクラッチ性、耐化学药品性を向上させることができるとなる。また、所定の焼成条件でガラスセラミックフィルムを形成して、緻密化したフィルムを製造した場合は、ガスバリアー性を向上させることができる。一方、十分な緻密化させずにガラスセラミックフィルムを形成した場合には、断熱性を付与することができる。

【0024】

具体的には、ガラスセラミックフィルムはプラスチックフィルムに貼ることによって、プラズマディスプレイパネル(PDP)、液晶ディスプレイパネル(LCP)等の表示装置、更には窓材などの軽量化構造材料等として使用できる。

【実施例】

【0025】

以下において、本発明を実施例に基づいて説明する。特に指示がないかぎり、百分率は質量基準であるものとする。

実施例1：

コロイダルシリカゾルとして、pH約2.8のスノーテックス(Snowtex)ST-O(日産化学社製)(粒子径10~20nm、固体含有率20.5wt%)を用いた。なお、スノーテックス(Snowtex)ST-OのpHは、数十ccの試料を容器に採取し、これを市販のポータブルチェック(商品名「チェックカ-1」HANA INSTRUMENTS製)を用いて測定した。

硝酸ジルコニル二水和物(和光純薬工業社製)1.0gを1.9gの蒸留水に溶解させた。得られた硝酸ジルコニル水溶液のうちの1.15gを、上述のコロイダルシリカゾル2.1gに混合した。そこに、別に、硝酸カルシウム四水和物(和光純薬工業社製)1.29gを蒸留水18.7gに溶解させた硝酸カルシウム水溶液を用意し、その硝酸カルシウム水溶液1.15gを取りし、上述の混合液に混合した(SiO₂に対して酸化物として約4.2モル%に相当)。

別に、バインダーとしてポリビニルアルコール(クラレポバールPVA-105)(株式会社クラレ)を蒸留水に溶解して、ポリビニルアルコール5%溶液を作製した。

更に水1.8gに2-アミノエタノール(和光純薬工業製)0.6gを溶解させ、そこに酢酸(和光純薬工業社製)1.8gをゆっくり添加して中和し、アミノエタノール溶液を作製した。

ポリビニルアルコール5%溶液2gに、トリエチレングリコール0.045gと界面活性剤であるアミート105(花王株式会社)0.02gと、上述のアミノエタノール溶液0.03gを添加した。すなわち、換算すると、バインダーであるポリビニルアルコール100質量部に対し、トリエチレングリコールを45質量部添加した条件に相当する。そこに上で調製した硝酸ジルコニル含有シリカゾル4.4gを加えて混合し、更に10質量%のグリオキサール溶液0.3gを加えて混合液とした。すなわち、バインダーであるポリビニルアルコール100質量部に対し、架橋剤であるグリオキサールの添加量は30質量部に相当する。

【0026】

その混合液を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東レ社製)(ルミラー)上にキャストし、一晩室温下で乾燥させた。乾燥した前駆体フィルムをPETフィル

10

20

30

40

50

ムから剥離し、それをアルミナ基板上において電気炉により焼成した。焼成は、室温から500まででは脱バインダーを目的として10時間かけ、ゆっくり昇温させた。さらに、500から800までは約1時間の昇温で、そこから更に950まで3時間で昇温することで焼成した。なお、フィルムの大きさは約30mm×50mmの矩形とした。また、変形度を測定する際には、焼成後のフィルムを平坦面に置き、一方の端部短辺(30mm)を平坦面に接触させて際に、この接触部(一方の端部短辺中央)と他方の端部短辺中央とを結んだ線と平坦面との為す角を変形角として測定した。表2に示すように、この変形角がほぼ0度のものがほぼ平坦で、変形の度合い「0」とした。

【0027】

【表2】

10

表2 焼成後のフィルムの変形の度合い

変形の度合い	
5	試料は大きく変形し、240°～ロール(360°)以上の変形を示す。
4	試料は焼成後、180～240°と大きな変形を示す。
3	試料は焼成後、90～180°の変形を示す。
2	試料は焼成後、30～90°と中程度の変形を示す。
1	試料は焼成後、10～30°と少しの変形を示す。
0	試料は焼成後、ほぼ平坦で、変形角がほぼ0°である。

20

【0028】

上述のとおりの本例の条件で作製した複数枚のフィルムはいずれも変形の少ない(変形度合い0～1)の透明なフィルムであった。後述の比較例1の場合と比較して、フィルムの焼成後の変形が少ないので、グリオキサールによってポリビニルアルコールが架橋されたことによるものと考えられる。得られたフィルムをマイクロメーターで数箇所測定し、有効部分のおおよその厚みを測定したところ、フィルムの厚みは約50μmであった。X線回折(XRD)分析によると、透明な焼成試料はt-ZrO₂微結晶を含んでいることが確認できた。すなわち、得られた独立フィルムは、SiO₂母体ガラス中に微結晶ZrO₂が分散した構造を持つことが確認できた。図1にはこうして得られた950で焼成したフィルムのXRDの結果を示す。また、透過型電子顕微鏡(TEM)像の直接観察から微結晶t-ZrO₂の粒子径を確認した。XRDのピーク及びTEMの直接観察から、微結晶t-ZrO₂の粒子径はおよそ5～8nmであった。このように得られたフィルムは手で押してたわむ程度の柔軟性を有していた。

30

【0029】

比較例1

実施例1に従い、独立フィルムを作製した。ただし、ここでは、グリオキサールを添加しないでフィルムを作製した。XRD分析により透明な焼成試料はSiO₂母体ガラス中に微結晶ZrO₂が分散した構造を持つことが確認できた。このように得られたフィルムはある程度の柔軟性を有しているものの、焼成後の複数のフィルムは変形の度合いに大きなばらつきがあり、変形の度合いは2～5であった。ほとんどの試料は4または5の変形の度合いを示した。

40

【0030】

実施例2～4：

実施例1に従い、独立フィルムを作製した。ただし、ここでは、グリオキサール溶液の添加量をそれぞれ0.2g、0.5g及び0.7gとした。焼成されたフィルムは透明であった。X線回折(XRD)分析によると、透明な焼成試料はt-ZrO₂微結晶を含んでいることが確認できた。このように得られたフィルムは手で押してたわむ程度の柔軟性

50

を有していた。焼成後の複数枚のフィルムの変形の度合いは0～1で比較的平坦であった。

【0031】

実施例5～8

実施例1に従い、独立フィルムを作製した。ただし、ここでは、トリエチレングリコールの代わりに、表3に示されるグリコールを添加した。

【0032】

焼成されたフィルムは透明で、X線回折(XRD)分析によると、焼成試料はt-ZrO₂微結晶を含んでいることが確認できた。このように得られたフィルムは手で押してたわむ程度の柔軟性を有していた。焼成後の複数枚のフィルムの変形の度合いは0～1で比較的平坦であった。

【0033】

実施例9

実施例1に従い、独立フィルムを作製した。ただし、ここでは、トリエチレングリコールの代わりに、ポリエチレングリコール(#2000)(和光純薬工業社製 分子量2000)を添加した。焼成されたフィルムは、X線回折(XRD)分析によると、焼成試料はt-ZrO₂微結晶を含んでいることが確認できた。このように得られたフィルムは若干の曇り(hazy)があったが、手で押してたわむ程度の柔軟性を有していた。焼成後の複数枚のフィルムの変形の度合いは殆ど0で、ほぼ平坦であった。

【0034】

実施例10～12

実施例1に従い、独立フィルムを作製した。ただし、ここでは、グリオキサールの代わりに、実施例10ではグルタルアルデヒド(ジアルデヒド)、実施例11では炭酸アンモニウムジルコニアムを主成分とするAZコート5800MT(サンノプロ社)、実施例12ではN-メチロール化合物を主成分とするベッカミンM-3(大日本インキ化学工業)を表3に示す量で添加した。

【0035】

焼成されたフィルムは透明で、X線回折(XRD)分析によると、焼成試料はt-ZrO₂微結晶を含んでいることが確認できた。このように得られたフィルムは若干の曇り(hazy)があったが、手で押してたわむ程度の柔軟性を有していた。焼成後のフィルムの変形の度合いは2～4であり、ほとんどの試料は2または3の度合いを示した。結果から、無添加の比較例1の場合と比較して変形が抑えられていることが判った。

【0036】

比較例2

比較例1に従い、独立フィルムを作製した。ただし、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムから剥離した焼成前のフィルム(焼成時グリーン)を、2枚のアルミナ基板(厚さ0.8mm)で両側から挟んで焼成した。焼成されたフィルムは透明で、X線回折(XRD)分析によると、焼成試料はt-ZrO₂微結晶を含んでいることが確認できた。焼成後のフィルムの変形の度合いはほぼ0で平坦なフィルムであったが、クラックが多く生じていた。

【0037】

実施例13

実施例1に従い、独立フィルムを作製した。ただし、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムから剥離した焼成前のフィルム(焼成時グリーン)を、2枚のアルミナ基板(厚さ0.8mm)で両側から挟んで焼成した。焼成されたフィルムは透明で、X線回折(XRD)分析によると、焼成試料はt-ZrO₂微結晶を含んでいることが確認できた。焼成後のフィルムの変形の度合いは0で、ほぼ平坦なフィルムであった。フィルムにはクラックが生じていなかった。

【0038】

実施例14

10

20

30

40

50

実施例 1 に従い、独立フィルムを作製した。ただし、硝酸カルシウム水溶液の代わりに、硝酸カリウム水溶液を用いた (SiO_2 に対して酸化物として約 4.2 モル % に相当)。焼成されたフィルムは透明で、X 線回折 (XRD) 分析によると、焼成試料は t-ZrO_2 微結晶を含んでいることが確認できた。このように得られたフィルムは手で押してたわむ程度の柔軟性を有していた。焼成後の複数枚のフィルムの変形の度合いは 0 ~ 1 で、比較的平坦であった。

【0039】

実施例 15

実施例 14 に従い、独立フィルムを作製した。ただし、ここでは、さらにホウ酸を硝酸カリウムと同じモル数添加した。焼成されたフィルムは透明で、X 線回折 (XRD) 分析によると、焼成試料は t-ZrO_2 微結晶を含んでいることが確認できた。このように得られたフィルムは手で押してたわむ程度の柔軟性を有していた。焼成後の複数枚のフィルムの変形の度合いは 0 ~ 1 で、比較的平坦であった。

10

【0040】

実施例 16

実施例 1 に従い、独立フィルムを作製した。ただし、ここでは、硝酸カルシウム水溶液を添加しなかった。また、最終の焼成温度は 600 、 800 、 1000 、 1200 、 1300 で行った。昇温及び焼成条件は、いずれの場合も室温から 500 までは 10 時間かけて昇温し、500 で 1 時間保持した後、最終温度まで 1 時間かけて昇温し、最終温度で 1 時間保持して焼成した。

20

上述のとおりの本例の条件で作製した複数枚のフィルムはいずれも変形の少ない (変形度合い 0 ~ 1) の透明なフィルムであった。得られたフィルムをマイクロメーターで数箇所測定し、有効部分のおおよその厚みを測定したところ、フィルムの厚みは約 50 μm であった。X 線回折 (XRD) 分析によると、透明な焼成試料は t-ZrO_2 微結晶を含んでいることが確認できた。図 2 にはこうして得られた焼成したフィルムの XRD の結果を示す。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) 像の直接観察から微結晶 t-ZrO_2 の粒子径を確認した。XRD のピーク及び TEM の直接観察から、微結晶 t-ZrO_2 の粒子径はおよそ 5 ~ 8 nm であった。このように得られたフィルムは手で押してたわむ程度の柔軟性を有していた。

20

【0041】

30

【表3】

例番号	架橋剤	バインダー 100質量部 に対する 架橋剤の 添加量 (質量部)	有機添加剤	バインダー 100質量部 に対する 有機添加剤の 添加量 (質量部)	アルカリ 金属又は アルカリ 土類	SiO ₂ に対する 酸化物 としての量 (モル%)	変形の 度合い
1	グリオキサール	30	トリエチレングリコール	45	Ca	4.2	0~1
2	グリオキサール	20	トリエチレングリコール	45	Ca	4.2	0~1
3	グリオキサール	50	トリエチレングリコール	45	Ca	4.2	0~1
4	グリオキサール	70	トリエチレングリコール	45	Ca	4.2	0~1
5	グリオキサール	30	ジエチレングリコール	45	Ca	4.2	0~1
6	グリオキサール	30	テトラエチレングリコール	45	Ca	4.2	0~1
7	グリオキサール	30	ペントエチレングリコール	45	Ca	4.2	0~1
8	グリオキサール	30	ポリエチレングリコール#200	45	Ca	4.2	0~1
9	グリオキサール	30	ポリエチレングリコール#2000	45	Ca	4.2	0
10	グルタルアルデヒド(ジアルデヒド)	2	トリエチレングリコール	45	Ca	4.2	2~4 (主に2 または3)
11	炭酸アンモニウムジルコニウム	2	トリエチレングリコール	45	Ca	4.2	2~4 (主に2 または3)
12	N-メチロール化合物	2	トリエチレングリコール	45	Ca	4.2	2~4 (主に2 または3)
13	グリオキサール	30	トリエチレングリコール	45	Ca	4.2	0
14	グリオキサール	30	トリエチレングリコール	45	K	4.2	0~1
15	グリオキサール	30	トリエチレングリコール	45	(ホウ酸)	4.2	0~1
16	グリオキサール	30	トリエチレングリコール	45	なし	0	0~1
比較例1	なし	0	トリエチレングリコール	45	Ca	4.2	2~5 (主に4 または5) クラック発生
比較例2	なし	0	トリエチレングリコール	45	Ca	4.2	0 (クラック発生)

* 例13及び比較例2は2枚アルミナ基板をはさんで焼成した。例13ではクラックを生じなかつたが、比較例2ではクラックを生じていた。

表3

【0042】

以下の参考例においては、バインダー用架橋剤を添加していないが、架橋剤の有無は焼成に要求される温度に影響を及ぼさないと考えられるので、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加した場合に焼成に要求される温度がどのように変化するかにつ

いて調べた。

参考例 1 (アルカリ土類金属化合物を添加)

コロイダルシリカゾルとして、pH約2.8のスノーテックス(Snowtex)ST-O(日産化学社製)(粒子径10~20nm、固体含有率20.5wt%)を用いた。なお、スノーテックス(Snowtex)ST-OのpHは、数十ccの試料を容器に採取し、これを市販のポータブルチェック(商品名「チェックカーラー」HANA INSTRUMENTS製)を用いて測定した。

硝酸ジルコニル二水和物(和光純薬工業社製)1.0gを1.9gの蒸留水に溶解させた。得られた硝酸ジルコニル水溶液のうちの1.15gを、上述のコロイダルシリカゾル2.1gに混合した。そこに、別に、硝酸カルシウム四水和物(和光純薬工業社製)1.29gを蒸留水18.7gに溶解させた硝酸カルシウム水溶液を用意し、その硝酸カルシウム水溶液1.15gを取り、上述の混合液に混合した(SiO₂に対して酸化物として約3.9wt%(4.2モル%)に相当)。

別に、バインダーとしてポリビニルアルコール(クラレポバールPVA-105)(株式会社クラレ)を蒸留水に溶解して、ポリビニルアルコール5%溶液を作製した。

更に水1.8gに2-アミノエタノール(和光純薬工業製)0.6gを溶解させ、そこに酢酸(和光純薬工業社製)1.8gをゆっくり添加して中和し、アミノエタノール溶液を作製した。

ポリビニルアルコール5%溶液3gに、界面活性剤であるアミート105(花王株式会社)0.02gと、上述の酢酸で中和したアミノエタノール溶液0.03gを添加し、混合した。その溶液を、上で調製した硝酸ジルコニル含有シリカゾルと混合した。

【0043】

その混合液を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東レ社製)(ルミラー)上にキャストし、一晩室温下で乾燥させた。乾燥した前駆体フィルムをPETフィルムから剥離し、それをアルミナ基板上において電気炉により焼成した。焼成は、室温から500までは脱バインダーを目的として3時間かけ、ゆっくり昇温させた。さらに、500から950までは約1時間で昇温することで焼成した。

【0044】

得られたフィルムをマイクロメーターで数箇所測定し、有効部分のおおよその厚みを測定したところ、フィルムの厚みは約50μmであった。X線回折(XRD)分析によると、透明な焼成試料はt-ZrO₂微結晶を含んでいることが確認できた。すなわち、得られた独立フィルムは、SiO₂母体ガラス中に微結晶ZrO₂が分散した構造を持つことが確認できた。図3にはこうして得られた950で焼成したフィルムのXRDの結果を示す。また、透過型電子顕微鏡(TEM)像の直接観察から微結晶t-ZrO₂の粒子径を確認した。XRDのピーク及びTEMの直接観察から、微結晶t-ZrO₂の粒子径はおよそ5~8nmであった。このように得られたフィルムは手で押してたわむ程度の柔軟性を有していた。

【0045】

参考例2~20及び参考比較例1

参考例1に従い、独立ガラスフィルムを作製した。ただし、ここでは、カルシウム(Ca)化合物に代えて、以下の表中の化合物、添加量で添加した。結果を下記の表4に示す。

【0046】

緻密化温度測定(参考例1~3ならびに参考例4~8及び参考比較例1)

焼成温度までの昇温は参考例1の場合と同じ速度、すなわち、室温から500までは3時間かけ、500から焼成温度までは450/時で行った。焼成前及び焼成後の試料寸法を測定し、焼成後の試料寸法/焼成前の試料寸法×100から収縮率を測定した。結果を図4及び5に示す。アルカリ土類金属化合物(4.2モル%)を添加した場合は、緻密化温度は950~1000であり、また、アルカリ金属化合物(4.2モル%)を添加した場合は、緻密化温度は900~1000であることが判った。アルカリ土類金

10

20

30

40

50

属化合物及びアルカリ金属化合物を添加しない場合には、1300 という高い温度まで収縮が続き、緻密化温度は1300 以上であることが判った。

【0047】

【表4】

参考例	添加化合物	添加量 (wt%)	焼成温度 (°C)	焼成後の外観	XRD結果	緻密化温度 (°C)	結晶粒サイズ (nm)
1	Ca (NO ₃) ₂	3.9	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	950~1000	5~8
2	Mg (NO ₃) ₂	2.8	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	950~1000	5~8
3	Sr (NO ₃) ₂	7	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	950~1000	5~8
4	LiNO ₃	1.1	900	透明フィルム	t-ZrO ₂	900~1000	—
5	NaNO ₃	2.2	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	900~1000	—
6	KNO ₃	3.3	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	900~1000	—
7	RbNO ₃	6.4	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	900~1000	—
8	CsNO ₃	9.3	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	900~1000	—
比較 参考例1	なし	0	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	1300以上	—
9	NaNO ₃ /Ca (NO ₃) ₂	Na ₂ O=1.1 CaO=2	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	950~1000	5~8
10	KNO ₃ /Ca (NO ₃) ₂	K ₂ O=1.7 CaO=2	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	950~1000	5~8
11	Ca (NO ₃) ₂	5.8	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	950	5~8
12	Ca (NO ₃) ₂	2	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	1000	5~8
13	KNO ₃	0.63	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	950~1000	5~8
14	KNO ₃	1.7	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	950~1000	5~8
15	KNO ₃	3.9	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	950~1000	5~8
16	KNO ₃	4.9	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	950~1000	5~8
17	KNO ₃ /Ca (NO ₃) ₂	K ₂ O=0.4 CaO=0.3	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	1000	5~8
18	KNO ₃ /Ca (NO ₃) ₂	K ₂ O=1.0 CaO=0.9	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	1000	5~8
19	KNO ₃ /Ca (NO ₃) ₂	K ₂ O=2.3 CaO=2.0	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	1000	5~8
20	KNO ₃ /Ca (NO ₃) ₂	K ₂ O=2.9 CaO=2.4	950	透明フィルム	t-ZrO ₂	1000	5~8

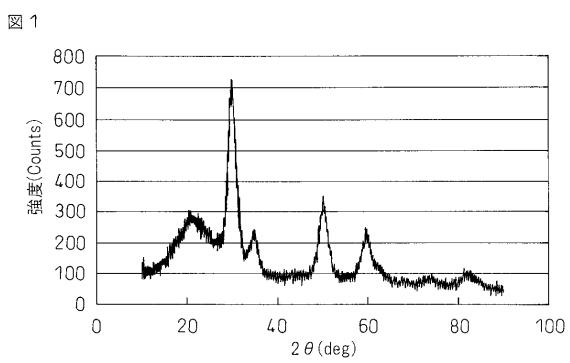
注) 添加量は酸化物として換算した際のSiO₂に対する量である。

【図面の簡単な説明】

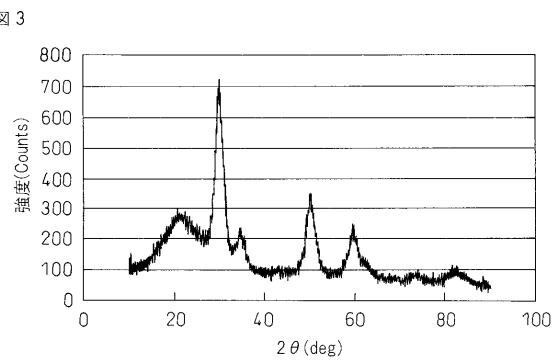
【0048】

- 【図1】実施例1における焼成後のフィルムのX線回折(XRD)のグラフを示す。
- 【図2】実施例16における焼成後のフィルムのX線回折(XRD)のグラフを示す。
- 【図3】参考例1における焼成後のフィルムのX線回折(XRD)のグラフを示す。
- 【図4】参考例1～3の組成における焼成温度と収縮率との関係のグラフを示す。
- 【図5】参考例4～8及び比較参考例1の組成における焼成温度と収縮率との関係のグラフを示す。

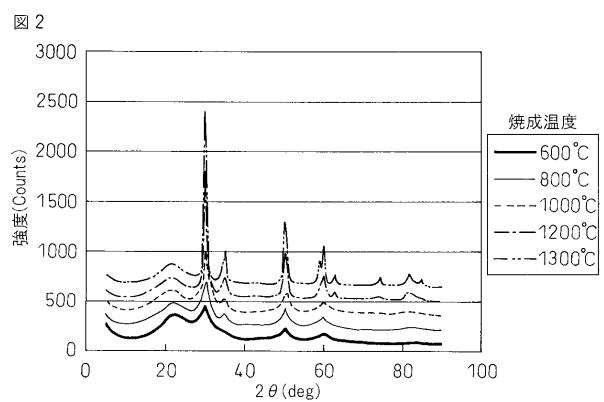
【図1】



【図3】

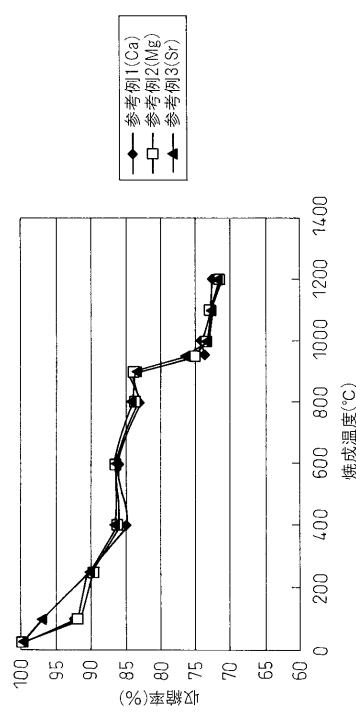


【図2】



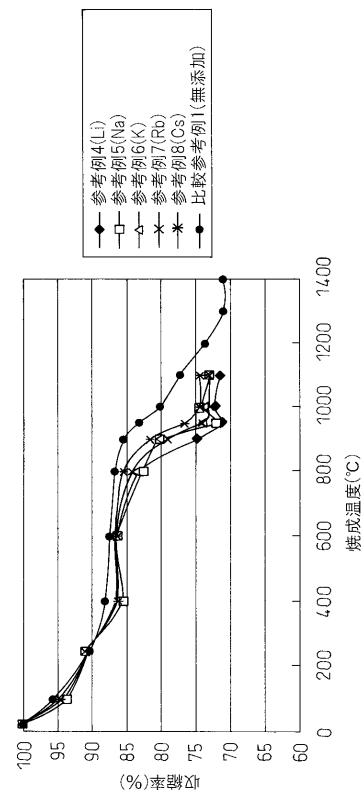
【図4】

図4



【図5】

図5



フロントページの続き

(72)発明者 笠井 紀宏
神奈川県相模原市南橋本3丁目8-8 住友スリーエム株式会社内
Fターム(参考) 4G014 AH06