

# 硬化メカニズム

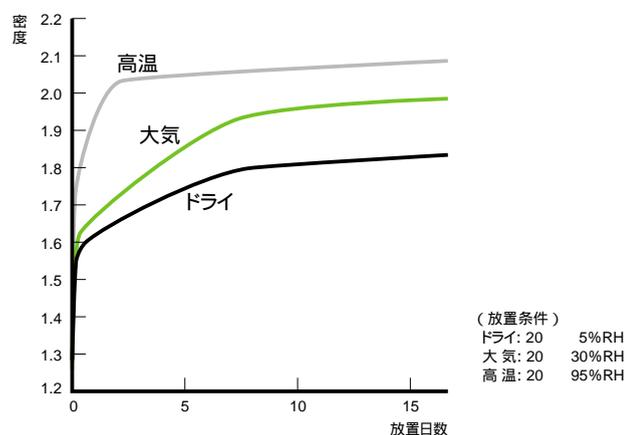
## アクアミカ®とは

クラリアント社のみにより製造される「パーヒドロポリシラザン(Perhydropolysilazane)」という独自物質が大気中の水分と反応してシリカガラスに転化することを利用しています。アクアミカは、主成分パーヒドロポリシラザン、有機溶媒、少量の触媒により構成されます。



図1 塗膜密度の変化

常温放置で石英ガラスの密度に限りなく近づいていきます。  
(6インチSiウェハーを用いて実測)



## シリカへの反応メカニズム

スプレーガンやウェスによる手塗りなどで、塗布することができます。塗布後常温5分くらいの放置で、有機溶剤を揮発させれば、その自己架橋性の強さから、即指触乾燥状態になります。

その後、目に見えませんが、大気中の水分と猛烈な勢いで反応します。シリカガラスに転化するまでの時間は、気温や湿度などの環境に左右され、図1に示すように、平均的な環境下では、約2週間で密度2.0の緻密なシリカフィルムとなります(理想的な石英ガラスの密度は約2.2)。

図2 - アクアミカの赤外吸収スペクトル(乾燥直後)

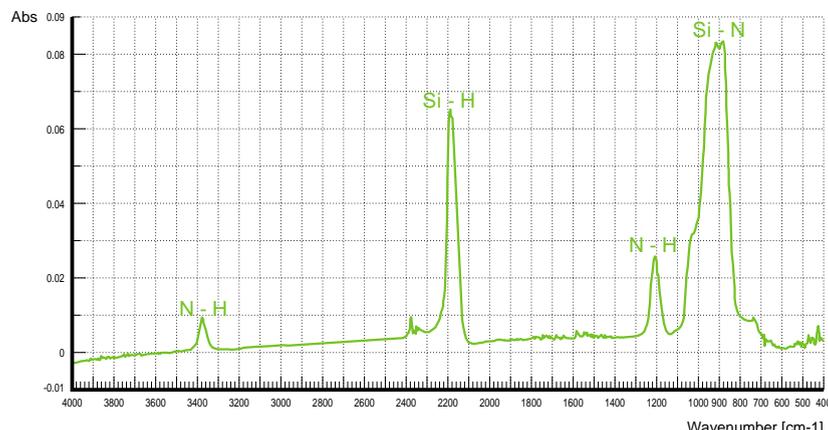
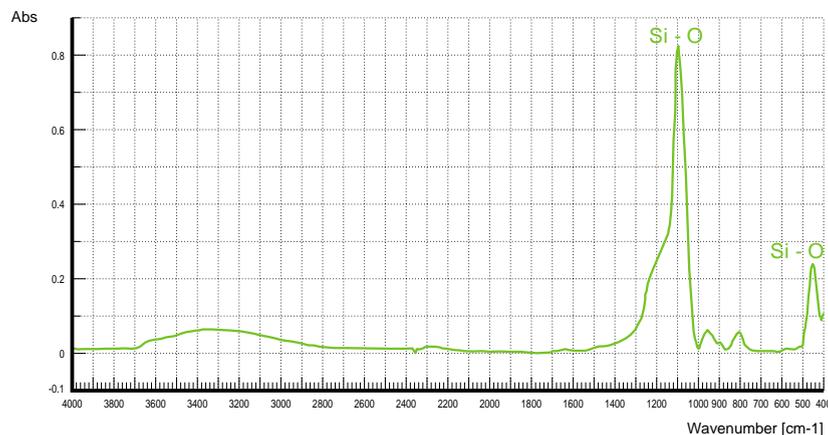


図2に、アクアミカの赤外吸収スペクトルの変化を示します。Si(珪素),N(窒素),H(水素)のみから構成されるアクアミカが、Si(珪素),O(酸素)から構成されるシリカガラス(SiO<sub>2</sub>)へ変化しています。Si-Me(メチル)などの有機成分は存在せず、真正珪の完全無機膜を形成します。

ここで特徴的なことは、骨格のSi-N結合がSi-O結合に変わっていくというユニークな反応であると同時に、基本構成単位の分子量が60/45=1.33で計算される通り、増加する点です。この現象は膜質(硬さ)に対して有利に働きます。

図2 - アクアミカの赤外吸収スペクトル(シリカガラスへ転化後)



アクアミカでコーティングすることで、さまざまな基材表面を、通常1ミクロン以下、という薄いガラス膜で覆うことが出来、ガラスのもつ硬さ、耐久性、親水性などを発揮することができます。これにより、汚れをプロテクトする防汚、金属の腐食を防止する防食、基材の傷を防止する防傷、などの機能を得ることができます。

## 密着性



密着性イメージ

アクアミカは非常に活性で、塗装成分のOH、COOHなどの官能基と化学結合すると同時に、アクリルやウレタンなどの樹脂と相溶するため、高い密着性が得られます。金属やセラミックスなどの最表面も同様にOHの存在により密着性が高く、樹脂に対しても、極性基の存在により良く密着していると考えられます。

## 膜の構造

写真1 コーティング断面の電子顕微鏡写真

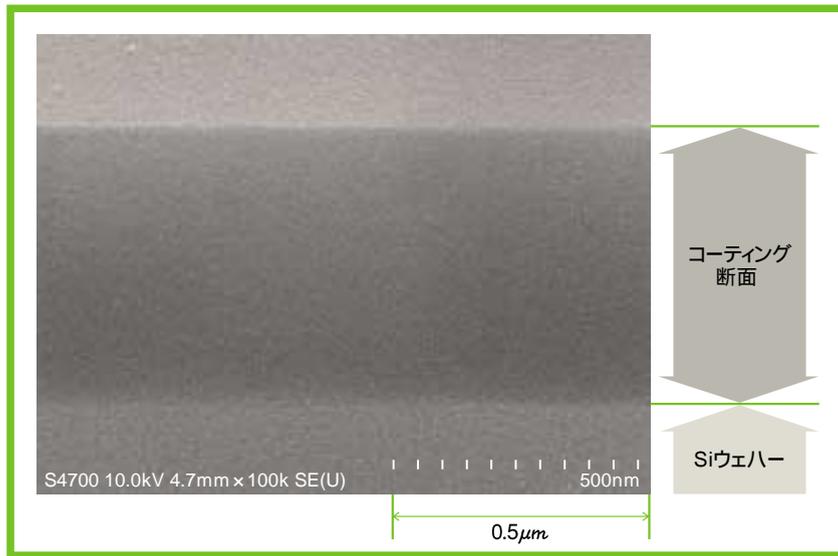
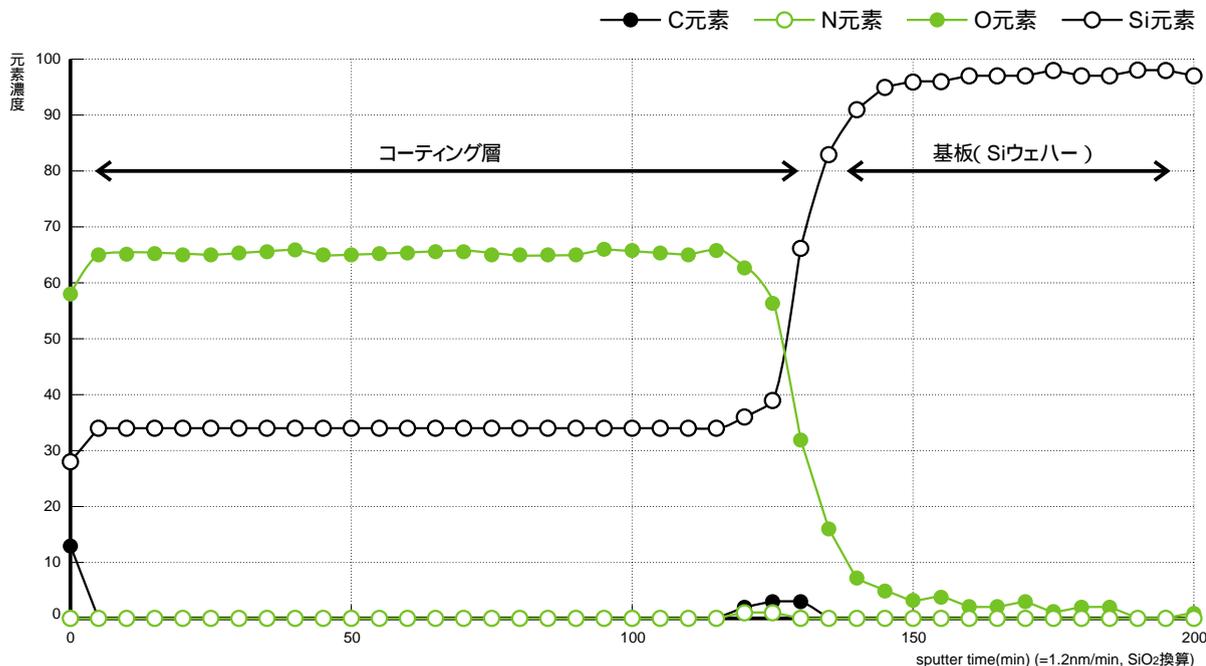


写真1は電子顕微鏡によってコーティングの断面を観察したものです。緻密な薄膜がきれいに基材に密着していることがわかります。

図3はXPSにて深さ方向を元素分析した結果を表します。有機成分(C)を含まず、Si、Oのみから構成されることがわかります。

用途と基材(の粗さ)によって必要な膜厚は異なります。例えば、塗装面上の防汚コーティングでは、0.05~0.2ミクロンという極めて薄い膜厚で効果を発現しますが、金属の防食コーティングでは、0.5~1ミクロン、塗装面、樹脂、金属などの防傷コーティングでも同様に、0.5~1ミクロンの厚さが必要となります。

図3 XPSによる深さ方向の元素分析結果



## 表面硬度

図4 ナノインデントーション法による薄膜の硬度測定データ

コーティング材料	硬化条件	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)
アクアミカ	室温 × 1ヶ月	33	3.2
アクアミカ	900 × 30分	74	9.4
ガラス	-	80	8.1
自動車用A社コーティング剤	室温 × 1ヶ月	3.5	0.2
シリコンハードコート	-	4	0.8
アクリルハードコート	-	5	0.4
ポリカーボネート	-	3	0.3

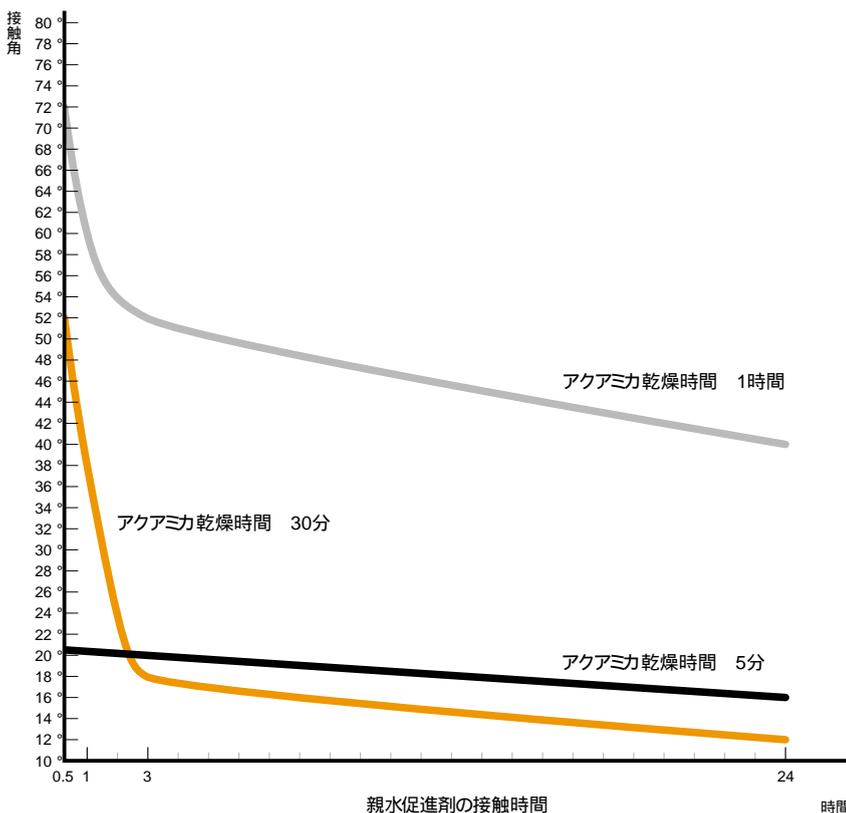
アクアミカの最大の特徴である防汚性は、そのもつ表面硬度に起因しています。自動車ボディにつく水垢のように、軟らかい塗装表面には汚れが中に入るとれなくなります。アクアミカによる薄いシリカガラス膜がこれをプロテクトします。この裏付けとなるデータが図4です。これは、1ミクロン程度の薄膜の本質的な硬さと弾性率を測定することのできるナノインデントーション (\* )という特殊な装置によるデータです。高温焼成させたアクアミカは、ソーダガラス以上の硬さを示し、常温で1ヶ月硬化させたものでも、ガラスの半分程度の硬さにまで達しており、既存のハードコート材と比べても、圧倒的な違いを証明しています。この性質を利用して、膜厚を調整すれば、耐傷性向上にも利用できます。

See アプリケーション

\* 鉛筆硬度とは異なります。鉛筆硬度は塗布した基材の硬さに大きな影響を受けます。基材を含めた一種の破壊試験です。

## 親水性

図5 アクアミカの接触角



親水性とは、物質の表面が水になじむ、濡れやすいということです。この性質を持つ表面は、雨、水洗いなどで、汚れが落ち易い状況を作り出します。親水性は通常、対水接触角でその程度を表し、塗料の業界では、40 程度以下を親水性と呼んでいます。図5にアクアミカの接触角を示します。親水促進剤の併用で、10 ~ 20 という高い親水性を塗布後すみやかに得ることができます。

See 施工マニュアル

## 耐久性

耐候性促進試験。図6は、強い紫外線、温度、湿度による加速試験結果で、長期耐久性に優れることが確認できます。

試験装置      アイスバーUVテスター  
紫外線照射強度 90mW/cm<sup>2</sup>  
温度            63  
湿度            80%

図6

基板	アクアミカ	塗布法	膜厚	照射時間	結果
ウレタン塗装カラー鋼板(ブラック)	NP140-01	フロー	約0.1ミクロン	300時間	光沢あり、変色せず
	NP140-02	"	約0.2ミクロン	"	"
	NP140-03	"	約0.3ミクロン	"	"
	なし(コントロール)	-	-	"	光沢なし、グレーに色褪せ
ポリエステル塗装鋼板(ベージュ)	NP140-01	スプレー	約0.2ミクロン	"	光沢あり
	なし(コントロール)	-	-	"	光沢なし

## 耐酸性

図7のとおり常温硬化、低温焼成を含む種々の条件で、耐酸性を発現します。

図7

実験結果

塗布液	硬化条件	膜厚変化
NP110	200 × 30分	なし
	250 × 30分	なし
	300 × 30分	なし
	50 90%RH × 1日	なし
	室温 × 10日	なし
NL110	200 × 30分	なし
	250 × 30分	なし
	300 × 30分	なし
	50 90%RH × 1日	なし
	室温 × 10日	なし

基板            Siウエハー  
PHPS          NP110、NL110  
塗布法         スピコート  
膜厚            約0.5ミクロン  
耐酸試験条件  1% $H_2SO_4$  × 24時間(室温)

## バリア性

図8に示すように適切な硬化条件により、フィルムへのガスバリア性を付与することができます。

図8

	サンプル		
	基材(75 $\mu$ mPET)	片面塗布品	両面塗布品
シリカ膜厚( $\mu$ m)	0	0.6	0.6
酸素透過率(cc/m <sup>2</sup> /24h/atm.)			
@0%RH(JIS7126K)	25	1~2	<1
@65%RH		1~2	<1

コーティング液 NL110(低温タイプ)  
硬化条件      120 × 1時間 95 80%RH × 3時間  
施工            グラビアロールによる連続塗布

## 防汚



写真2

近年注目され、アクアミカの特長を最大限に生かすことができる用途が防汚です。写真2は弊社にてボディの半分をアクアミカで施工した乗用車です。施工後、1度も洗っていませんが、親水性による自己洗浄性が初期から発現し、くつきりと差が出ています。図9は、カーボン、マジック、食品などによる汚染性の試験結果例で、優れた防汚効果が確認されています。

図9

試験項目	基板	アクアミカ	塗布法	焼付け	膜厚	結果
マジック汚染	ポリエステル塗装鋼板	NL110A	バーコート	80 × 30分	約0.1ミクロン	色残りなし
	"	なし	-	-	-	色残りあり
	亜鉛メッキ鋼板	NP140	スプレー	常温	約0.1ミクロン	色残りなし
	"	なし	-	-	-	色残りあり
食品汚染(カラシなど)	ポリエステル塗装鋼板	NL110A	バーコート	80 × 30分	約0.1ミクロン	色残りなし
	"	なし	-	-	-	色残りあり
カーボン汚染	亜鉛メッキ鋼板	NP140	スプレー	常温	約0.1ミクロン	色残りなし
	"	なし	-	-	-	色残りあり
雨だれ暴露(6ヶ月)	ポリエステル塗装鋼板	NP140	フロー	常温+親水促進剤	約0.1ミクロン	雨すじなし
	"	なし	-	-	-	雨すじあり
	亜鉛メッキ鋼板	NP140	スプレー	常温	約0.1ミクロン	雨すじなし
	"	なし	-	-	-	雨すじあり

## 防食

図10は、塩水噴霧、CASSなどによる耐食性の試験結果例で、優れた防食効果が確認されています。

図10

試験項目	基板	アクアミカ	塗布法	焼付け	膜厚	結果
塩水噴霧	アルミ	NL110A	フロー	120 × 30分	約1ミクロン	変化なし
	"	"	"	140 × 20分	"	"
	亜鉛メッキ鋼板	"	スピ	80 × 1時間	"	"
CASS	アルミ	"	フロー	120 × 30分	"	"
高温酸化	ステンレス	"	スピ	500 × 30分	"	変色なし

## 耐スクラッチ

図11は、鉛筆硬度、研磨性洗剤による耐傷性の試験結果例で、優れた防傷効果が確認されています。

図11

試験項目	基板	アクアミカ	塗布法	焼付け	膜厚	結果
磨耗(研磨性洗剤)	ステンレス(鏡面)	NL110A	スピ	200 × 1時間	約1ミクロン	変化なし
	"	なし(コントロール)	-	-	-	傷だらけ
鉛筆硬度	"	NL110A	スピ	200 × 1時間	約1ミクロン	7H
	"	なし(コントロール)	-	-	-	2H

# 製品グレード紹介

図12にアクアミカの製品ラインナップを示します。グレードは触媒、溶媒、濃度のそれぞれを、使用目的、塗布方法によりお選びいただけます。

図12 アクアミカの製品ラインナップ

	NN110	NN310	NL110A	NL120A	NL150A	NP110	NP140	SP140	UP140	エアゾール缶
シリカ転化温度( )	450	450	250	250	250	150	150	150	150	150
触媒	なし	なし	パラジウム系	パラジウム系	パラジウム系	アミン系	アミン系	アミン系	アミン系	アミン系
溶媒	キシレン	キシレン	キシレン	ジブチルエーテル	ソルベックス	キシレン	ターペン	ターペン	ターペン	ターペン
色調	無色	無色	茶褐色	茶褐色	茶褐色	無色	無色	無色	無色	無色
特徴		末端メチル化品 安定溶液品		安全溶媒品	レベル性良好		弱溶剤 一般コーティング	抗菌タイプ	UVカットタイプ	300cc
濃度	20%	20%	20%	20%	5% 3%	20%	2% 1% , 0.75% 0.5%	1% 0.5%	5% 2%	1%

## その他の商品

親水促進剤	4L入り	アクアミカ塗布後の親水度を促進する。
車用コンディショナー	500mlスプレー付き	アクアミカコート膜を傷めないメンテナンスコンディショナー
コンクリート等用下地剤	3kg缶入り	コンクリートなどの多孔質基材の下地処理用
バージ用窒素スプレー	5L入りスプレー	使いかけのアクアミカの白化を防ぐ

**触媒を含まないタイプ** シリカ転化のためには、高温焼成(例えば、450 x1時間の大気焼成)が必要です。NN110は基本のパーヒドロポリシラザン溶液で、NN310は分子の末端をメチル化処理し、溶液の安定性を高めています。

**パラジウム触媒タイプ** シリカ転化のための焼成条件は、250 x1時間が目安ですが、高温高湿雰囲気下での処理を併用することにより、より低温でシリカにすることができます。例えば、150 x1時間焼成に加え、90 x80% x3時間の処理によりシリカ転化します。しかしながら、このように、完全にシリカ転化させなければ使えないということではありません。基材や製造上の制約を考慮し、可能な硬化プロセスで評価していただきたいと思います。また、無機触媒ですので、膜質(緻密性や強度)は後述のNP:アミンタイプよりも優れ、防食、防傷に適しています。なお、このタイプの溶液は触媒により茶褐色ですが、薄く塗布した膜は透明です。

**アミン触媒タイプ** パラジウムタイプよりも低温の150 x1時間でシリカ転化し、常温でも2週間程度でシリカ転化するグレードで、防汚コーティングとして最も適したタイプです。このタイプについてはスプレー缶(1%濃度)も用意しております。

**抗菌タイプ** 銀の超微粒子を分散させたもので、抗菌機能が付加されます。図13はその性能試験の結果です。

図13 抗菌タイプの性能試験結果

## 試験結果

試験菌	接種直後	35、24時間後
大腸菌	無加工 1.6 x 10 <sup>5</sup>	2.0 x 10 <sup>7</sup>
	検体 "	< 10
黄色ブドウ球菌	無加工 1.8 x 10 <sup>5</sup>	5.1 x 10 <sup>5</sup>
	検体 "	< 10
大腸菌 (100時間スーパーUV処理)	無加工 1.4 x 10 <sup>5</sup>	5.8 x 10 <sup>7</sup>
	検体 "	< 10
サルモネラ	無加工 1.3 x 10 <sup>5</sup>	5.1 x 10 <sup>5</sup>
	検体 "	< 10
レジオネラ	無加工 2.5 x 10 <sup>6</sup>	1.5 x 10 <sup>6</sup>
	検体 "	< 100
緑膿菌	無加工 2.0 x 10 <sup>5</sup>	4.4 x 10 <sup>6</sup>
	検体 "	< 10
大腸菌 (O157:H7)	無加工 4.3 x 10 <sup>5</sup>	5.2 x 10 <sup>6</sup>
	検体 "	< 10

## 試験条件

- ・試験機関 財団法人日本食品分析センター
- ・報告書番号 第100040350 - 001号、第100081929 - 001号  
第102060636 - 001号
- ・基板 ガラス
- ・使用ポリシラザン SP110 - 10(0.5% Ag超微粒子添加品)
- ・塗布法 フロー
- ・膜厚 約1ミクロン
- ・硬化条件 常温硬化
- ・抗菌性試験法 フィルム密着法
- ・無加工試験片 ポリエチレンフィルム
- ・検体 SP110施工ガラス
- ・ < 10 検出せず
- ・ < 100 " (レジオネラのみ)

**UVカットタイプ** 無機系と有機系の紫外線吸収剤を使用した2種類を用意しております。

**親水促進剤** 親水性を施工直後から発現させるために必要なものが親水促進剤で、含有する界面活性剤と触媒の作用により、コーティング最表面のSi-H基(撥水性)をSi-OH基(親水性)に転化させます。この処理により、施工直後に雨に当たっても親水性による防汚効果が発現するとともに、水滴との不均一反応によるしみなどの発生を防止します。

## 基本的な流れ

### 1 表面の洗浄、脱脂

### 2 塗布

### 3 シリカ転化

#### 1 表面の洗浄、脱脂

アルカリ系洗浄剤などによる脱脂

キシレンやターベンによる脱脂

アクアミカは塗布面が充分脱脂できていないと、高い密着を得られません。また、アクアミカは水分と反応してSiO<sub>2</sub>になるために、塗布前に水分を完全に除去しておく必要があります。つまり充分な脱脂と、完全な乾燥工程がPHPS施工において、とても重要です。

09

#### 2 塗布

方法について

スプレー塗布

手塗りによる塗り込み

あらかじめ薬品が染み込ませてあるウェスは、アクアミカと反応して事故につながる可能性がありますので、絶対に使用しないで下さい。アクアミカを含ませたウェスで塗り込み、溶剤が完全に乾く前に、別のきれいなウェスで伸ばしながら拭き上げるときれいに仕上がります。作業は耐溶剤手袋を使用した上で行ってください。

・推奨ウェス: 超極細繊維ウェス ・推奨手袋: ニトリルゴム製

ロールコーター

フローコート

塗布方法と膜厚の関係( 1%溶液を50cc/m<sup>2</sup>使用するケース)

塗布方法	膜厚
高圧スプレー( 塗着効率 30% )	約0.08μm
HVLP式スプレー( 塗着効率 60% )	約0.15μm
フロアー式スプレー( 塗着効率 80% )	約0.2μm
手塗り( 塗着効率 60% )	約0.15μm

求める機能と膜厚

膜厚	機能性
0.05 ~ 0.2μm	防汚、プライマー
0.2 ~ 0.5μm	酸化防止
0.5 ~ 1.0μm	防食、耐スクラッチ性( 防傷 )

## クラックについて

	クラック限界(目安)
金属類	~2μm
樹脂類	~1μm

## 液のグレード選択について

### 触媒の選択

#### 触媒と耐熱温度

	触媒の種類	シリカ転化温度	現実的な焼成条件	適応基材
NN	触媒なし	450	300~500	セラミックス 金属など
NL	パラジウム触媒	250	80~300	金属、塗面、樹脂
NP	アミン触媒	常温~150	常温~150	塗面、樹脂など

触媒と求める機能 ・NP: 防汚 ・NL、NN: 酸化防止、耐スクラッチ性、防食、ガスバリア性

### 溶媒の選択

	芳香族割合(%)	特徴
キシレン	100	基本溶媒、溶解力最大
ターペン	30	一般コーティング用、弱溶媒
ソルベッソ	100	レベリング良好
ジブチルエーテル	0	安全溶媒

## 3 シリカ転化

シリカへは、加熱、加湿、常温放置のいずれかで転化させることができますが、一般的に加熱処理をした方が膜質は優れます。また、必ずしも100%シリカ転化しなければ使えないということではなく、基材の耐熱温度や、求める機能、製造工程によって硬化条件を選択することができます。

### 加熱による転化



NPの場合; 150 ×1時間    NLの場合; 250 ×1時間    NNの場合; 450 ×1時間

### 加湿による転化



NPの場合; 50 湿度90% ×3時間    NLの場合; (120 ×1時間加熱後)90 湿度80% ×3時間

### 常温放置による転化



NPの場合; 約2週間    NLの場合; 約6週間  
必要に応じ塗布後5~30分の間に親水促進剤を塗り込んでください。