研究論文

気相反応を用いるフッ素系有機薄膜の生成と性質

桐野 宙治*, 秋本 恭一**, 鄭 容宝***

*㈱クリスタル光学 (〒520-0241 滋賀県大津市今堅田 3-4-25)

**電化皮膜工業㈱ (〒146-0093 東京都大田区矢口 3-5-10)

***財応用科学研究所 (〒620-8202 京都府京都市左京区田中大堰町 49)

Formation and Surface Properties of Fluoroalkylsilane Monolayers by Chemical Vapor Reaction

Okiharuru KIRINO*, Yasuichi AKIMOTO** and Yong-Bo CHONG***

*Crystal Optics Inc. (3-4-25, Imakatata, Otsu-shi, Shiga 520-0241)

**Denka Himaku Inc. (3-5-10, Yaguchi, Ohta-ku, Tokyo 146-0093)

***Research Institute for Applied Science (49, Tanakaohi-cho, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8202)

A SUS 316 substrate surface was modified with fluoroalkylsilane (FAS) by a chemical vapor reaction with the aim to form fluoride thin layers on the metal surface. The water repellency of the substrate surface increased with the reaction time. When the reaction temperature was 150°C and the reaction time was over 1 hour, the water contact angle of the substrate surface reached 110°. Furthermore, a random multi layer formed when the reaction time increased and the reaction temperature was raised. The increasing the amount of FAS in the reaction stage reinforced the durability of this layer. And the layer that formed on the SUS 316 substrate was stronger than that which formed on the glass. X-ray photoelectron spectra (XPS) analysis revealed C-F covalent bonds on the treated substrate. On the basis of these results, the formation mechanism of fluoride thin layers was discussed.

Key Words : FAS, Contact Angle, Durability, XPS

1. 緒 言

金属の表面改質に関する歴史は古く、塗装からめっき、CVD/PVD やイオン注入など、目的に応じさまざまな手法が実用化されている。この中で撥水性を付与する表面改質は、テフロンコーティングや分散めっき^{1)~3)} による方法が実用的に興味深い。しかし、テフロンコーティングの場合、コーティング後の処理温度を 300°C 以上とする必要があるため、精度を要求される部品に処理するには熱歪の影響を無視できない。また、その膜厚は少なくとも 10 μ m 以上であり、マイクロノズルのような微細部品には膜厚の観点から限界がある。その他の手法としてテフロン樹脂の蒸着やプラズマ重合などが挙げられるものの、近年大型化が著しい液晶製造装置や、微細化が進む半導体製造装置へ適用するには、処理方法の複雑さやコストなど、さまざまな問題点を含んでいる。このように金属の撥水性表面改質に関して、新しい手法の開発が望まれている。

一方、シランカップリング反応を用いて基材表面に自己組織化有機単分子膜(Self-Assembly Monolayer)を生成させる技術が報告^{4)~6)} されている。なかでも、フッ化アルキルシラン(FluoroAlkylSilane 以下 FAS)を用いると、この FAS が末端に CF₃ 基を持ち、撥水性や化学的安定性に優れた膜が得られるため、その研究が活発に行われている^{7)~9)}。この技術は基材のごく表面部分の改質が可能のため、次世代の微細

加工技術として応用が期待されている。また、この反応はシランカップリング剤と基材とを気相反応で行うので、膜厚のバラツキがなく、複雑な形状へも均一な膜が得られる。さらに、めっきのように溶媒を使用しないため液管理や廃液処理が不要であり、高価なシランカップリング剤の使用量を低減できるなど、数多くの優れた特徴を持っている。今までに、基材としてガラスやシリコンなどの材料については多くの研究報告があるものの、汎用金属材料に適用した研究¹⁰⁾ は少ない。

そこで本研究は、金属材料への新しい撥水性表面改質法として、汎用金属材料であるステンレス鋼へ、気相法を用いたフッ素系有機単分子膜を生成し、得られた膜の性質について検討した。

2. 実 験

2. 1 膜生成

FASとして(Heptadeca-fluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl) triethoxysilane {以下 HFTS : Gelest Inc.(アヅマックス㈱) 製}[CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₃]を用いた。この FAS の特徴は図 1 の模式図に示すように反応官能基としてエトキシ基を 3 個持っていることである。官能基に Cl を含まないため、反応時において塩酸の発生がなく、基材への腐食を防止できることより、金属表面へのコーティング材料として適していると考えられる。沸点は減圧下 400 Pa にて 103~106°C

である。基材は SUS 316 (65 mm×20 mm× 5 mm) をラッピングにて鏡面仕上げをしたものを用いた。膜の生成は基材をアセトン中にて超音波洗浄した後、FAS とともにテフロン容器 (400 cm³) 内に入れ密封し、電気炉内で所定の条件で加熱することで行った。容器内の雰囲気は空気、圧力は大気圧下で行った。なお、比較のためガラス (スライドガラス：松浪硝子工業㈱製、66 mm×26 mm×1.2 mm) 基材にも同様の膜生成を行った。なお、すべての基材は、膜生成後にメタノール中にて超音波洗浄を行い未反応の FAS を除去した。

2. 2 膜特性

得られた膜の強度を検討するために、煮沸および摩擦の 2 種類の実験を行った。煮沸実験は沸騰させた蒸留水中に膜生成後の基材を浸漬し、浸漬時間による接触角の変化を測定した。摩擦実験は、ワイピングクロス (キムワイブ：㈱クレシア製) を巻き付けたガラスブロックを 6.1 KPa の圧力で押し付けながら一方へ動かし、摩擦回数による接触角の変化を測定した。接触角の測定には接触角計 (CA-X 型：協和界面科学㈱製) を用い、表面粗さの測定は光学式干渉計 (WYKO HD-3300：日本ビーコ㈱製)、表面分析は XPS (SFX-100：Surface Science Instrument 社製) にて行った。

3. 結果および考察

3. 1 接触角と表面粗さの変化

図 2 に膜生成時における反応時間ともなう接触角の変化を示す。反応時に用いた FAS の量は基材表面積に対して 1.2 mg/cm²、反応温度は 150℃ と 180℃ にて膜生成を行った。膜生成前の接触角は SUS 316；91°、ガラス；30° 以下であったが、反応時間とともに接触角は上昇し、1 時間以上で 113° 前後の撥水性表面が得られた。接触角の変化は SUS 316 (a) / ガラス (b) の基材の材料によらずほぼ一定の値である。SUS 316・反応温度 180℃ の結果において、反応時間 3 時間の基材のみ接触角が 119° と高い結果が得られた。図 3 に表面粗さ (Ra) の変化を示す。反応温度 150℃ の場合、両基材とも接触角が上昇しているにもかかわらず、表面粗さ (Ra) の増加は 1.5 nm 以下である。このことは SUS 316 表面においても、ガラスと同様に均一な薄膜が生成されていることを示唆する。しかしながら、SUS 316・反応温度 180℃ の結果では、表面粗さは 1 時間までは変化が小さいものの、

Fig. 1 The structure of HFTS.

2 時間以降で急激に上昇した。これらの基材の鏡面度は著しく低下し、顕微鏡観察 (図 4) では繊維状の付着物が確認された。この付着物は FAS が単分子膜ではなく、ランダムに成長した結果、多分子膜を形成したものと考えられる。光学式干渉計で測定したこの基材の最大高さ (Rt) は 100~150 nm であり、表面の構造がフラクタル化している。その結果、図 2 に示すように SUS 316・反応温度 180℃・反応時間 3 時間

Fig. 2 Relation between reaction time and contact angle. (a) SUS 316, (b) Glass

Fig. 3 Relation between reaction time and surface roughness (Ra).

のデータのみ 119° と高い接触角が得られたものと考えられる。なお、ガラス基材や SUS 316・反応温度 150°C の条件ではこのような付着物は観察されなかった。

次に反応時に使用する FAS の量を変化させて実験を行った。反応条件は反応温度 180°C 、反応時間 2 時間である。図 5 に膜生成後の顕微鏡写真を示す。FAS の量が増えるに従い、表面の凹凸が著しくなり、表面の鏡面度は低下する。なお、これらの基材の接触角はすべて 110° 以上であった。

3. 2 XPS 解析

膜生成前後の表面を XPS にて分析した。図 6 に C_{1s} のスペクトル結果を、図 7 に F_{1s} のスペクトル結果を示す。膜生成前の C_{1s} のピークは 285eV 付近に hidrocarbon のピークが認められ、それより高エネルギー側の 289eV 付近に酸素との結合によるピークが観察された{図 6 (a),(b)}。一方、 F_{1s} のピークは全く認められない{図 7 (a),(b)}。これに対して、膜生成後(反応温度 180°C 、反応時間 2 時間)の基材では、{図 6 (c),(d)}に示すように CF_3 基に起因するピークが 293eV 付近に、 CF_2 基によるピークが 291eV 付近に観察された。また F_{1s} についても、 686eV 付近に一本のピークが観察され{図 7 (c),(d)}、C-F の共有結合の存在を

Fig. 4 Surface image of SUS 316 treated with HFTS.

Fig. 5 Surface image of the treated sample (a) SUS 316 (0.2 mg/cm^2), (b) SUS 316 (0.6 mg/cm^2), (c) SUS 316 (1.2 mg/cm^2), (d) glass (1.2 mg/cm^2).

示唆する。

図 8 に膜生成前の O_{1s} のスペクトル結果を示す。SUS 316{図 8 (a)}では二つのピークが認められ、 532eV 付近に $-\text{OH}$ 基に起因するピークが、 530eV 付近には酸化物に起因するピークが観察された。表面の $-\text{OH}$ 基の酸化物に対する相対的割合は、SUS 316 の場合 55.4% であり、これに対してガラス{図 8 (b)}では、ピークのほとんどが $-\text{OH}$ 基によるもので、相対割合は 85.5% である。SUS 316 の表面

Fig. 6 XPS C_{1s} spectra obtained from (a) the untreated SUS 316, (b) the untreated glass, (c) the treated SUS 316, (d) the treated glass.

Fig. 7 XPS F_{1s} spectra obtained from (a) the untreated SUS 316, (b) the untreated glass, (c) the treated SUS 316, (d) the treated glass.

Fig. 8 XPS O_{1s} spectra obtained from (a) the untreated SUS 316, (b) the untreated glass.

Fig. 9 Relation between boiling time and contact angle.

は主に酸化皮膜を形成しており、反応サイトとなる表面-OH基の相対的割合は低いものの、膜の初期生成(基材との結合)はガラス表面と同様に-OH基とFASとのシランカップリング反応にて進行すると考えることができる。

3. 3 膜強度

これらの膜強度を検討するために行った、煮沸実験にともなう接触角の変化を図9に示す。図中の括弧内部の数字は反応時におけるFASの量を表す。FASの量が多いほど接触角が高くなり、煮沸による耐加水分解性も上がっている。FASの量が最も少ない $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ の基材は、実験開始直後より一様に接触角が低下し、10時間後には 100° まで低下した。これに対し、FASの量が最も多い $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ の基材は接触角の低下は起こらず、すべてのデータでガラスよりも接触角が高い結果となった。基材表面の鏡面度は時間とともに回復する傾向があった。

図10には摩擦実験にともなう接触角の変化を示す。すべての基材において、接触角は摩擦回数200回までに約 5° 低下し、それ以降は安定した。摩擦回数200回の時点で基材表面は鏡面に回復していたことより、FASの多分子膜による表面構造のフラクタル化で、接触角が上がることをこの実験からも確認できる。特に $\text{SUS 316} \cdot 1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ の基材において、摩擦回数10回の時点で接触角が 123° と急激に高くな

Fig. 10 Relation between number of wiping time and contact.

る結果は興味深いものであり、表面の状態によっては更なる撥水性が期待できることを示唆している。摩擦回数200回以降において、 $\text{SUS 316} \cdot 1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ の基材は他のものより接触角が約 5° 高い結果となった。すべての基材において、摩擦回数200回以降では接触角の低下がほとんどないことより、FASと基材との結合は強固なものと考えることができる。

3. 4 皮膜の成長

SUS 316の基材には、均一な単分子膜ではなく、ランダムな多分子膜が生成されることが確認された。この皮膜の成長メカニズムは、以下のようなものが考えられる。SUS 316の表面は-OH基の酸素に対する相対割合が低いいため、初期に生成される単分子膜は図11(a)に示すように密度の低いものとなる。ここにさらに反応が進むと、基材表面とすでに反応しているFASの余った官能基と余剰分のFASが反応し、グラフトによって膜が成長していくメカニズム{図11(a1)}。また、余剰分のFAS同士が反応し、これが基材表面のFASと三次元的に絡まり固定されることで膜が成長するメカニズム{図11(a2)}などが考えられる。ガラスの場合は基材表面の-OH基の相対割合が高いため余剰分のFASの量が少なくなること、図11(b)のように密度の高い単分子膜が生成されるため、これ以上皮膜が成長しにくいと考えることができる。

4. 結 言

本研究ではSUS 316へ、気相法によるフッ素系有機薄膜の生成を行い、その性質を検討した。結果を以下にまとめる。
(1) SUS 316において、ガラス表面と同様なFASによるフッ素系有機薄膜が生成することをXPS分析にて確認した。
(2) 反応温度が 150°C の場合、SUS 316/ガラスともに1時間以上の反応時間でフッ素系有機薄膜が生成される。
(3) SUS 316の基材表面にはFAS同士の反応の促進によるランダムな多分子膜が生成される。
(4) 反応時に用いるFASの量を増やすことで、耐摩擦性や耐加水分解性といった膜強度を強化できる。その強度はガラスに生成する膜以上のものであった。

(Received April 2, 2004 ; Accepted July 5, 2004)

Fig. 11 Schematic presentation of FAS layer formation.
(a) SUS 316, (b) glass

文献

- 1) Yong-Bo Chong, N. Watanabe ; *kagaku*, **46**, 493 (1991)
- 2) Yong-Bo Chong ; Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials, chapter 11 (Marcel Dekker, Inc., 1995)
- 3) T. Ibe, H. Kiyokawa, Yong-Bo Chong, and S. Yonezawa ; *Materials Science Research International*, **4**, 148 (1998)
- 4) J. Sagiv ; *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980)
- 5) S. R. Wasserman, Y.-T. Tao, G. M. Whitesides ; *Langmuir*, **5**, 1074 (1989)
- 6) A. Ulman ; *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1999)
- 7) H. Tada, H. Nagayama ; *Langmuir*, **11**, 136 (1995)
- 8) P. W. Hoffmann, M. Stelzle, and J. F. Rabolt ; *Langmuir*, **13**, 1877 (1997)
- 9) A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, and O. Takai ; *Langmuir*, **15**, 7600 (1999)
- 10) 小川一文 ; 表面技術, **47**, 823 (1996)