イオン照射および有機モノマーガス吸着の併用による 石英ガラスへのはっ水性付与

伊藤 由彦*, 東 博純*, 野田 正治*

Addition of Water Repellency to Silica Glass by Ion Irradiation and Organic Monomer Gas Adsorption

Yoshihiko ITOH*, Hirozumi AZUMA* and Shoji NODA*

To improve the water repellency of inorganic materials, silica glass substrates treated with ion irradiation and organic monomer gas adsorption were evaluated using the contact angle to distilled water. Changes of the contact angle by cleaning in solvents on standing after aging in air and after rubbing were measured.

Samples that adsorbed monomer gas immediately after ion irradiation showed the largest contact angle and had the highest water repellency. The contact angle of samples became smaller in the order of ion irradiation only, monomer gas adsorption only, untreated. Samples that adsorbed monomer gas immediately after ion irradiation showed small dispersion in the contact angle. These samples thus had small change on standing and showed water repellency even after cleaning in solvents and after rubbing.

Surface analyses by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that ion irradiation enhanced monomer gas adsorption, in addition to carbon deposition for samples which adsorbed organic monomer gas immediately after ion irradiation. The result also suggested the formation of a low-surface-energy layer by the reaction of the silica glass surface and organic monomer gas.

Key Words: Water Repellency, Ion Irradiation, Adsorption, Organic Monomer Gas, Silica Glass

1. 緒 言

任意のぬれ・付着防止性や接着・接合性を有する表面を得るには表面エネルギーの制御が不可欠である。たとえば、ガラス表面へのフルオロカーボンもしくは炭化水素系の有機物の付着は表面エネルギーを低下させ、水との接触角を増加させる。一方、非極性の有機高分子にカルボニル基などの極性を有する官能基を吸着することにより表面エネルギーは増加し、高分子の接着性は向上する¹⁾。

このような表面エネルギーの制御として、処理剤塗布、めっき、蒸着などの皮膜を形成するもの、また、機械的粉碎やプラズマにより表面を改質する手法が一般に知られている¹⁾。

また、イオン照射による表面改質を表面エネルギーの制御に利用した例も報告されている^{2)~4)}。イオン照射では、イオン種、エネルギー、注入量を制御することにより、再現性の良い表面改質が可能である。しかし、これらの事例では、表面エネルギーの変化は真空雰囲気からの汚染吸着物のイオン照射分解による副次的な炭素質膜の生成が主因と考えられ、吸着の制御や吸着物質の機

能活用は積極的にはなされていない。

筆者らは、有機物の蒸着とイオン照射を同時に行うIBAD(Ion Beam Assisted Deposition)を行うことにより、優れた摩擦摩耗特性を有する、硬質非晶質炭素質膜が形成されることを報告してきた^{5), 6)}。この手法によれば、蒸着とイオン照射を独立に制御でき、膜厚と膜質に関して再現性の良い製膜が可能である。また、吸着物質へのイオン照射およびIBADにおいて、有機物にイオンを照射する場合、有機物はイオン照射により分解し、有機物の構造を反映しない炭素質の物質が得られるものと考えられる^{5), 6)}。

また、無機物(石英、アルミナ、黒鉛など)粉碎時に、二重結合もしくは三重結合を有する有機モノマー(スチレン、エチレン、アセチレンなど)を接触させることにより、無機物表面に化学結合した有機重合膜を形成できることが知られている^{7)~12)}。これは、無機物粉碎時に発生した欠陥を起点として、モノマー中の二重結合もしくは三重結合が重合反応することにより膜を形成するものである。

そこで、イオン照射時に生成する欠陥を利用して表面を活性化させた後、二重結合もしくは三重結合を有する有機モノマーを付与すれば、活性な表面を起点とする、基板とモノマーの化学結合およびモノマーの重合が起こるものと推定される。さらに、この手法によれば、モノマーは分解されることなく表面上で反応し、モノマーを

* 豊田中央研究所 (〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41-1)

TOYOTA Central Res. and Dev. Labs., Inc. (41-1 Aza Yokomichi, Oaza Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi 480-11)

選択することにより新たな機能の付与、イオン照射部位を特定することにより特定部位のみの機能付与が可能であるものと考えられる。

本報では、上記プロセスの実現性を確認するため、石英ガラス基板に、イオン照射直後に有機モノマーガス吸着を行い、はっ水性を評価した結果について報告する。

2. 方 法

基板には高純度石英ガラス (25×7×1mm) を使用し、主に表面の有機物除去のため硫酸 (96%) + 過酸化水素水 (30%) 混合液 (体積比4 : 1, 80℃) 中にて、10分間洗浄と蒸留水によるすすぎを行った。この後、Ar⁺ イオン照射の直後、同一真空チャンバー内にて有機モノマーガス (エチレンもしくは六フッ化プロピレン) 吸着処理を行った。さらに、比較のため、イオン照射単独処理およびモノマーガス吸着単独処理についても、それぞれ、本処理のイオン照射、モノマーガス吸着と同一条件にて処理を行った。図1に本表面処理概念図を、表1に本表面処理条件を示す。

はっ水性は蒸留水に対する接触角によって評価した。さらに、モノマーとして六フッ化プロピレンを用いた試料の表面分析は、Mg-KαをX線源としたX線光電子分光 (XPS) により行った。

Fig. 1 Schematic diagrams of treatments.

3. 結 果

3. 1 モノマーガスにエチレンを用いた場合

図2に本処理をした石英ガラス基板の接触角を、モノマーガス吸着単独処理、およびイオン照射単独処理と比較して示す。図中には、それぞれ、2試料について測定した値 (1試料につき4測定点の平均値) を示してある。図2に示すように、本処理をすることにより、接触角は未処理の22~25°から80°近くにまで増大し、はっ水性は向上した。これに対して、モノマーガス吸着単独処理では36~37°、イオン照射単独処理では55~70°と、いずれも、未処理に比べて接触角は増大したものの、本処理をした試料よりも接触角は小さく、試料間のばらつきも大きかった。このように、石英ガラスのはっ水性向上にはイオン照射の前処理およびエチレンガス吸着の併用が効果的であることがわかった。

本処理の耐久性を評価するため、同一試料の半分にイオン照射をした直後、モノマーガスを吸着処理した試料に対し、各種溶媒洗浄後、空气中放置後、および摩擦後の接触角の変化を評価した。この試料においては、イオン照射部は本処理を、未照射部はモノマーガス吸着単独処理を行ったことに相当する。

図3に、前記処理試料をエタノール → アセトン → ヘキサン → 蒸留水の順に超音波洗浄 (常温, 3分間) した後の接触角の変化を示す。接触角はイオン照射部

Fig. 2 Comparison of contact angle for silica glass samples with various treatments.

Table 1 Conditions of treatments.

ion irradiation					
ion	energy	dose	substrate temperature	pressure	irradiation time
Ar ⁺	30 keV	1 × 10 ¹⁶ ions/cm ²	130°C	6 × 10 ⁻⁴ Pa	0.5hr
monomer gas adsorption					
monomer		substrate temperature		gas pressure	adsorption time
ethylene, hexafluoropropylene			130°C	20Pa	1hr

Fig. 3 Contact angle of silica glass adsorbing monomer gas immediately after ion irradiation 1-stability to solvents.

Fig. 5 Contact angle of silica glass adsorbing monomer gas immediately after ion irradiation 3-stability to rubbing.

Fig. 4 Contact angle of silica glass adsorbing monomer gas immediately after ion irradiation 2-stability in air.

1点, 未照射部1点の測定結果を示す。図3に示すように, イオン照射部では, 洗浄液の種類による接触角の差はほとんどなく, ほぼ一定(70~78°)であった。これに対し, 未照射部では接触角は洗浄液の種類により大きく異なっていた。特に, 未照射部の接触角は, ヘキサン洗浄後に大きくなり, 蒸留水洗浄後に小さくなった。

図4に前記処理試料を空气中に放置し接触角の変化を測定した結果を示す。図4に示すように, イオン照射部は28日間の放置によって, 接触角は若干増加したものの, 放置後, 蒸留水中での超音波洗浄により接触角は処理直後の値にほぼ等しくなっており, はっ水性の変化はほとんど認められなかった。一方, 未照射部では, 空气中放置により接触角は増大, 放置後の洗浄では減少し, イオン照射部の接触角より大きくなることはなかった。

図5に前記処理試料を蒸留水での洗浄と摩擦を行った後に接触角を測定した結果について示す。摩擦にはウレタンスポンジを用い, 20回の摩擦を行った。洗浄 → 蒸留水中での摩擦 → 洗浄 → 中性洗剤水溶液での摩擦 → 洗浄 → 洗浄の順に作業を行い, 接触角の変化を測定した。図5より, イオン照射部ではいずれの操作によっても, 接触角は74~79°とほぼ一定であった。一方, 未

照射部では, イオン照射部より接触角は小さく, 蒸留水中での摩擦により接触角は増大し, 中性洗剤での摩擦以降は減少した。

以上の結果より, 本処理では, 処理層は均一かつ密着性に優れ, 洗浄, 空气中放置および摩擦時においても, 処理層のはく離, 有機物の脱着が起りにくいと考えられ, 安定したはっ水性が発揮されるものと思われる。

3. 2 モノマーガスに六フッ化プロピレンを用いた場合

本処理において, モノマーガスにエチレンを用いた場合, 水に対する接触角は80°弱であった。そこで, モノマーガスを, フルオロカーボン系ガスに変更すれば接触角をより大きくできる可能性があると思われる。また, モノマーガスにエチレンを用いた場合, 表面に存在するエチレンをイオン注入時に堆積した炭素と区別することは困難であるが, フルオロカーボン系のモノマーガスを用いれば, XPS分析よりフッ素を検出することにより, 表面でのフルオロカーボンの存在確認が可能である。

そこで, フルオロカーボン系モノマーガスとして, 六フッ化プロピレンを用い, 同様な処理を行った。

図6に六フッ化プロピレンを用いた本処理試料の接触角を, エチレンガスを用いた場合と比較して示す。図中には, それぞれ, 3試料について測定した値(1試料につき4測定点の平均値)を示してある。ただし, 図6中に示すエチレンガスを用いた場合のデータは, 図2に示すものとは別系列である。図6より, 六フッ化プロピレンを用いた場合, 接触角は81~82°とすべての試料で80°を超え, エチレンを用いた場合より大きく, 試料間のばらつきもより小さくなった。

表面での生成物の確認をするため, 六フッ化プロピレンを用いた本処理試料のXPS分析を行った。図7にワイドスキャンスペクトルをイオン照射単独処理試料, 六フッ化プロピレン吸着単独処理試料の結果と併せて示す。

図7より, 六フッ化プロピレンを用いた本処理試料で

Fig. 6 Contact angle of silica glass adsorbing monomer gas immediately after ion irradiation 4-difference by monomer gas.

Fig. 7 XPS wide scan spectra.

は、O 1s, Si 2s, Si 2p, C 1s, F 1s のピークが認められる。一方、イオン照射単独処理試料、および六フッ化プロピレン吸着単独処理試料では、O 1s, Si 2s, Si 2p, C 1s, O 1s, のピークは明瞭であるものの、F 1s のピークはほとんど認められない。O 1s, Si 2s, Si 2p は基板の石英ガラスに起因するものと考えられ、C 1s は吸着有機物もしくは炭素質の堆積物に起因するものと考えられる。F 1s のピークは六フッ化プロピレ

ンに由来するものと考えられる。

また、ナロースキャンの結果より、六フッ化プロピレンを用いた本処理試料におけるフッ素は約 2 at% であり、表面に形成される層としては極めて薄いものであると推定される。一方、六フッ化プロピレン吸着単独処理試料およびイオン照射単独処理試料においては、フッ素は 0.5 at% 未満であった。しかしながら、いずれの試料においても、F 1s のピーク強度は低く、フッ素がどのような状態で存在するかは確認できなかった。

さらに、本処理試料とイオン照射単独処理試料においては、30~50 at% の炭素が認められた。これは、いずれもイオン照射による炭素の堆積が起こるためと考えられる。一方、六フッ化プロピレン吸着単独処理試料では数% の炭素が認められる。炭素濃度に比べフッ素濃度が非常に低いことから、六フッ化プロピレン以外の有機物汚染と思われる。

このように、本処理では、イオン照射により六フッ化プロピレンの吸着が促進されることが明らかとなった。

ただし、本実験では、処理時の真空度はそれほど高くなく、真空チャンバーおよびガス導入配管のベーキングなどは行っていない。このため、真空チャンバーには若干のモノマーガスの残留があるものと思われる。したがって、六フッ化プロピレンを吸着させないイオン照射単独処理試料においても、フッ素が検出されたものと推定される。

4. 考 察

本実験において、反応機構を直接検証するには至らなかったが、本処理では、冒頭に示した無機物粉碎表面での有機モノマー分子の重合反応と同様な反応^{7)~12)}が起こっているものと考えられる。すなわち、イオン照射により基板表面に生成した欠陥と吸着モノマー分子中の二重結合が反応して基板と吸着モノマー分子との間に化学結合を作り、吸着モノマー分子はラジカルやカルボニウムイオンなどを形成し活性となる。さらに、この活性となったモノマー分子と別のモノマー分子が接触して重合反応が進行するものである。

また、イオン照射による欠陥は堆積炭素にも形成されるため、上記反応は石英のみならず、堆積炭素上においても起こっているものと推定される。したがって、本処理では、堆積炭素を含めた表面上に均一かつ密着性に優れた有機物層が形成されるものと考えられる。

また、本実験では実施しなかったが、本処理においてエチレンの代わりに二重結合を持たないエタンを使用した場合、欠陥との反応性に乏しく、基板上に密着した有機物を形成せず、はっ水性はエチレンを使用した場合ほど向上しないものと思われる。しかしながら、これらの有機分子を使用した実験を行い、本処理における反応機

Fig. 8 Assumed surface structures.

構を検証することは、今後の課題である。

本処理において、六フッ化プロピレンのみの層がXPSの分析深さ程度に厚くなったものと仮定すれば、フッ素は67at%となる。また、本処理では、試料間でははっ水性の差は少ないことから、この層はほぼ均一に分布しているものと考えられる。さらに、XPSによる分析深さは数nm程度であることから、本処理で検出された2at%フッ素を様な六フッ化プロピレン層に換算すると、厚さ0.1~0.2nm程度となる。これは、本実験で使用した有機物の炭素原子間の結合距離と同程度であることから、この反応層は一分子層程度の厚さであるものと推定される。

このように、本処理では吸着したモノマーは試料表面に化学結合した低表面エネルギー層として存在するため、接触角が増大し、各種溶媒中での洗浄、空気中における放置、摩擦に対しても安定なはっ水性を示すものと推定される。

一方、イオン照射による堆積炭素の接触角は最大80°に達することが報告されている^{3), 4)}。また、XPS分析より、炭素濃度は30~50at%であり、様な膜に換算すれば、炭素質膜の膜厚は1~2nm程度と六フッ化プロピレン層に比べ厚い。しかし、本実験でのイオン照射単独処理の接触角の値は試料によってばらつきが大きく、70°以下であった。したがって、本実験での堆積炭素は様な膜ではなく島状に存在しているものと考えられる。

モノマーガス吸着単独処理では汚染物と思われる有機物の弱い吸着¹³⁾が起こるために接触角が増大すると考えられる。さらに、モノマーガス吸着単独処理では、接触角は本処理ほど大きくなく、溶媒での洗浄や摩擦によって大きく変化し、そのはっ水性は安定性に乏しい。したがって、これらの吸着層は、均一ではなく、基板との密

着性に乏しいものと考えられる。

図8に本実験で得られた結果から推定される表面構造を示す。

本処理では、石英基板上にイオン照射により堆積した炭素が島状に分布し、さらに石英基板表面と炭素表面に化学結合したモノマー層が均一に分布した構造を有しているものと推定される。

これに対し、イオン照射単独処理では、イオン照射により堆積した炭素が島状に分布し、モノマーガス吸着単独処理では、汚染有機物の弱い吸着が不均一に起こっているものと推定される。

5. 結 言

石英ガラス基板にイオン照射直後に有機モノマーガス吸着を行ってのはっ水性を評価した結果は次の通り。

- (1) 接触角はイオン照射直後にモノマーガスを吸着させた処理が最も大きく、はっ水性は最も高かった。また、イオン照射単独処理、モノマーガス吸着単独処理、未処理の順番に接触角は小さくなった。さらに、イオン照射直後にモノマーガスを吸着させた処理では試料間での接触角のばらつき、経時変化ともに小さく、溶媒中での洗浄後および摩擦後においてもはっ水性を示した。
- (2) XPS分析より、イオン照射直後にモノマーガスを吸着させた試料表面において、モノマーガス成分の存在が確認され、イオン照射した基板表面とモノマーガスが反応した低表面エネルギー層の形成によるはっ水性向上が示唆された。

(Received April 30, 1996; Accepted July 18, 1996)

文 献

- 1) 目黒謙次郎, 江角邦夫; めれの基礎と応用, 183 (1989)
- 2) Y. Suzuki, M. Kusakabe and M. Iwaki; *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res.*, **B80/81**, 1067 (1993)
- 3) 岡部芳雄, 近藤 剛, 中尾愛子; *アイオイニクス*, **20**, (3), 53 (1994)
- 4) T. Ohwaki, Y. Taga; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 2173 (1990)
- 5) Y. Itoh, S. Hibi, T. Hioki and J. Kawamoto, in K. Nakajima (ed.); *Proc. Jpn. Int. Tribology Conf.*, Japanese Society of Tribologists, Nagoya, 1833 (1990)
- 6) T. Hioki, Y. Itoh, A. Itoh, S. Hibi, and J. Kawamoto; *Surf. Coat. Technol.*, **46**, 233 (1991)
- 7) H. Deuel, R. Gentili; *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1586 (1956)
- 8) R. E. Benson, J. E. Castle; *J. Phys. Chem.*, **62**, 840 (1958)
- 9) V. A. Kargin, N. A. Plate; *J. Polym. Sci.*, **52**, 155 (1961)
- 10) N. A. Plate, V. A. Kargin; *J. Polym. Sci., C*, **4**, 1027 (1963)
- 11) 黒川徳雄, 田端昌祥, 相馬純一; 第28回高分子学会年会, 予稿集, p.193 (1979)
- 12) N. Kurokawa, M. Tabata, J. Sohma; *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1269 (1980)
- 13) 高萩隆行; *応用物理*, **61**, 1167 (1992)