金属酸化物表面の疎水化技術

多賀 康訓*, 大脇 健史*

Hydrophobic Surface Treatment of Metal Oxides

Yasunori TAGA* and Takeshi OHWAKI*

Key Words: Metal Oxide, Thin Film, Phydrophobicity, Surface Treatment, Ion Implantation

金属酸化物薄膜表面の自然疎水化現象を紹介し、さらにイオン注入によるガラス表面の疎水化処理法について述べる。

1. はじめに

固体表面の親水・疎水表面処理技術の工業的重要性は古くから“実学”として広く認識されてきた^{1), 2)}。しかし、これらの技術の多くは現場における熟練技術者の卓越した感と経験により対症療法的に発展し今日に至っている嫌いがある。もちろん、こうした地道で着実な技術蓄積により種々の広い産業分野において固体表面の親水・疎水処理が極めて有用な表面技術の一つとなっていることも事実である。

一方、過去の膨大な蓄積技術に多少なりとも系統的な理解を与え、固体表面の親水・疎水処理法の開発とより広範な用途拡大に役立てようとする試みがある^{3), 4)}。とくに最近、酸化物薄膜表面においてはC-Hx基の形成が最新の表面分析装置により直接同定されている。

本稿では無機ガラスを含む金属酸化物表面の特異な自然疎水化現象を報告するとともに、イオン注入法による無機ガラス表面の疎水化法についても紹介する。

2. 固体表面エネルギーと親水・疎水性

水が小さな水滴の形態をとる理由が水の分子同志が引き合う力によることはよく知られている。この水の分子の引き合う力はvan der Waals力(双極子による分子間力およびLondonの分散力)および水素結合力に起因し、大方73dyn/cmの表面張力となって現れる⁵⁾。一方、ガラスのような固体表面に対しては表面張力という概念は無意味であり通常表面エネルギーによって評価される。微視的に見れば固体表面を形成する格子第一層は上

図1 表面・界面力と接触角との関係

半分に相隣る格子面を持たないので結晶内部に比してそれだけ余分のエネルギーを持つことになる。この過剰エネルギーは原子の移動による格子ひずみや種々の吸着層の形成などにより緩和される。

一方、固体表面上に小さな水滴をのせると通常図1に示すように、液体と固体面と一定の角 θ をなすように静止する。界面において2種の物質間に働く親和性は固体-液体間ではぬれ現象、固体-気体間では吸着現象としてよく知られている。このような現象は表面状態にのみ依存する。図1で γ は接触界面に働く力である。 γ_{sl} は液体L-固体Sの界面張力を示し、 γ_{lv} は気体V-液体Lの界面に働く力、すなわち液体Vの表面張力を現す。一方 γ_{sv} は固体Sの表面張力ではなく液体Vが吸着した状態での界面張力である。界面張力 γ_{sl} 、 γ_{lv} 、 γ_{sv} は力ベクトルの均合条件から

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

なる関係が成り立つ。つまり固体表面のぬれ性または疎水性評価の指標として接触角 θ が用いられる理由がここにある。ちなみに、通常のソーダ石灰ガラス(表面エネルギー73dyn/cm)が示す水に対する接触角は大方 $20^\circ \sim 30^\circ$ であるが、シリコン系表面処理(メチル基表面エネルギー24dyn/cm)により $90^\circ \sim 95^\circ$ を示すようになる。

* 豊田中央研究所 (〒480-11 愛知県愛知郡長久手町長湫横道41-1)

Toyota Central Research & Development Labs. Inc. (41-1, Yokomichi, Nagakute, Nagakute-machi, Aichi-gun, Aichi 480-11)

図2 酸化物薄膜の自然疎水化特性
放置条件: 温度20~25℃, 湿度: 50~60%
(例) SiO_2 , Y_2O_3

またポリテトラフルオロエチレン系のテフロン(商品名)はその表面エネルギーが18.5dyn/cmであり、接触角も約110°を示す。

3. 金属酸化物表面の疎水化現象⁴⁾

先にも述べたが、固体の表面エネルギーと水に対する接触角とは対応する。一方、金属酸化物に対する表面エネルギーの測定例は極めて少なく、また多くの測定誤差を含むものの、例えば SiO_2 (無定形)は200dyn/cm, MgO は1000~1200dyn/cmなどであり、一般的には数100dyn/cm以上であると考えられる⁶⁾。つまり強い親水性を呈すると推測される。ところが、最近著者らは金属酸化物薄膜の一部に著しい疎水性を示す物質が存在することを発見した。本節では金属酸化物表面の疎水化現象について速報的に紹介する。

種々の酸化物薄膜は酸化物焼結ターゲットを出発材料として用いAr-10% O_2 雰囲気中でRFスパッタリング法により室温Si基板上に50~100nmの厚さに形成された⁷⁾。このようにして形成された金属酸化物薄膜の表面は基板であるSi表面と同様に極めて平坦であった。成膜後、大気中にて水に対する接触角を測定したところ、予想通りほぼ完全な親水性を示し、接触角は0°であった。以後、同試料を温度20℃~25℃、湿度50%~60%の大気中に放置し、経過日数とともに変化する接触角を試料上の場所を代えながら測定した。得られた結果を図2に示す。同図で斜線の領域は種々の金属酸化物薄膜の接触角変化幅を示す。図中には大きな疎水性(接触角80°~95°)を示す代表例として Y_2O_3 膜をまた小さな疎水性(接触角40°~50°)を示すものとして SiO_2 膜の結果を併せ示す。金属酸化物薄膜表面が経過日数とともに疎水化する様子が分かる。このような現象は過去に報告された例がなく全く新しい発見である。さらに図中に示すように約30日経過後到達する飽和接触角が40°~95°

図3 疎水化した Y_2O_3 薄膜表面のHREELSスペクトル

と大きく分散することが分かる。このような自然疎水化現象を解明すべく Y_2O_3 薄膜を例に高分解能電子エネルギー損失分光法(High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS)により解析した結果を図3に示す。同図から弾性散乱ピーク(エネルギー損失=0)のほかに1050 cm^{-1} 、1500 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、および3600 cm^{-1} の位置にピークが見られる。これらは表面吸着分子の振動モードによる吸収ピークであり、それぞれCHまがり振動(1050, 1500), CH伸縮振動(2960)およびOH伸縮振動(3600)に同定される。つまり、疎水化した Y_2O_3 膜上は主としてハイドロカーボン基に覆われていることが分離同定された。

Y_2O_3 薄膜表面の自然疎水化現象が表面に形成されるC-Hx基に起因することが最先端の表面分析装置により初めて明らかにされた訳である。しかし“なぜ Y_2O_3 薄膜表面にC-Hx基が大気中で自然に形成されるのか?”の疑問が残る。そこで著者らは以下の考察を試みた。結晶の安定性はその凝集エネルギーに関係し、自由原子のエネルギーと結晶エネルギーとの差と定義される。物質の結合様式にはファン・デル・ワールス結合、金属結合、イオン結合、共有結合があるが、中でもイオン結合はその凝集エネルギーが最も大きいことが知られている⁸⁾。つまりイオン性の大きい金属酸化物薄膜表面はその過剰エネルギーを放出し、より安定な形態に移行すると考えられる。一方、金属酸化物の結合はイオン性と共有性とが混在しており、それらの割合は酸化物の種類により異なることはよく知られている。そこで SiO_2 膜と Y_2O_3 膜についてそのイオン性を見積ってみる。Paulingによれば、物質のイオン性の大小はその構成元素の電気陰性度の差の大小と対応する⁹⁾。Y, Si, Oの電気陰性度はそれぞれ1.2, 1.8, 3.5であり電気陰性度差は Y_2O_3 で2.3,

図4 水に対する接触角の注入イオンエネルギー依存性

図5 水に対する接触角の注入イオン量依存性

SiO₂で1.7である。対応するイオン性はY₂O₃で約75%、SiO₂で約50%となる。つまりY₂O₃は安定な金属酸化物中最も大きなイオン性を示す物質であることが分かり、成膜直後の過剰エネルギーはその放出過程で表面に吸着するハイドロカーボン(C-H)や水(H₂O)を解離し、より安定なC-Hx基へと変えるとの推測が一応可能となる。成膜直後の過剰エネルギーが物質のイオン性と関係し、具体的には膜応力や歪みとして存在する可能性がある。いずれにせよ図2、図3に示す実験結果は事実であり現時点では上記の説明が可能であると結論できる。

表1 イオン注入に伴うガラス表面の組成変化

No.	イオン注入条件		表面組成 (a t. %)			水に対する接触角 (度)
	(keV)	(ion/cm ²)	Si	O	C	
1	イオン注入前		30	61.5	8.5	45
2	50	1×10 ¹⁵	27	54	19	75
3	50	1×10 ¹⁶	21	43	36	80
4	50	8×10 ¹⁶	8	15	77	80
5	50	5×10 ¹⁷	3	10	88	40
6	1	1×10 ¹⁵	29	64	6	10
7	10	1×10 ¹⁵	28	62	10	55

4. イオン注入法によるガラス表面の疎水化³⁾

エレクトロニクスの分野で広く用いられている高エネルギーイオン注入法をガラス表面の疎水化に適用した例を紹介する。

イオン源から引き出されたイオンは質量分析により分離され、差動排気された輸送系を経て超高真空中に保たれた注入室に導入される。このようにして得られた1keV-100keVの運動エネルギーを有する種々のイオンビームは注入室内のソーダ石灰ガラス基板に走査・注入される。

図4および図5はそれぞれガラス表面の水の接触角θとArイオンの注入エネルギーとドーズ量との関係を示す。同図から注入イオンのエネルギーが50keV-100keVで、またドーズ量1×10¹⁵ ions/cm² - 5×10¹⁶ ions/cm²でθ=80°~85°が得られることが分かる。つまりイオン注入法によるガラス表面の疎水化が可能であることが初めて明らかになった。注入イオンのエネルギーが1keVの場合ガラス表面でのスパッタリング現象⁷⁾が顕著で表面の吸着層およびガラス構成元素が分解除去され表面に形成された多くの不對結合(dangling bonds)が表面エネルギーを増加させ、親水化しているものと考えられる。イオンエネルギーの増加とともにスパッタリング現象から注入現象が支配的となる。表面吸着層を高速で通過するイオンはその運動エネルギーの一部を吸着層の分析・析出とそれらのガラス表面への反跳注入に費やすものと考えられる。

イオン注入によるガラス表面の疎水化現象を明らかに

図6 イオン注入に伴うXPSスペクトル変化 (No.1~No.5は表1の試料番号に対応)

するためにイオン注入表面のX線光電子分光分析(X-ray Photo electron Spectroscopy, XPS)を行った。表1は表面組成分析結果をまた図6はC 1sのXPSスペクトルを示す。表1から注入エネルギーおよびドーズ量の増加により表面のC濃度が増加していることが分かる。またC 1sスペクトルの変化から疎水化ガラスの表面はC-, CH-, CH₂-などのハイドロカーボン基と若干

のC=O結合からなることが分かる。ちなみにこれらのハイドロカーボン基の表面エネルギーは24~35dyn/cmと小さく表面の疎水化に極めて有効であると考えられる。

一方、イオン注入により得られた疎水化ガラス表面は優れた耐環境性(例えば、耐摩耗性、耐熱性、耐湿性、耐薬品性など)を示し広範な条件下での使用が可能であることが判明した。もちろん、ソーダ石灰ガラスに必要な分光透過率やヘーズ値などがイオン注入前後で全く変化がないことは当然である。表面に最も敏感な疎水化処理層が上述のごとく優れた耐環境性を示す理由は、ガラス表面に植えつけられ表面に現れている強固なC-H結合基によるものと考えられる。表面吸着層の分解とC-H結合基の形成の役割をするイオンはArに限定されるものではなくイオンの種類によらないことも確認された。イオン注入により達成されたこれらの疎水化表面の耐環境性は前節で述べた金属酸化物薄膜のそれに比べ優れている。表面に形成される疎水性発現物質は薄膜法もイオン注入も同じで恐らくC-H_x基に基づくと考えられるが、その耐環境性の相違は基板との界面の性質に強く依存することが明らかとなった。

イオン注入法により生ずる全く新しい表面過程に吸着物質の分解・析出があることがガラス表面の疎水化現象により証明された。また著者らはイオン注入により表面におけるダイヤモンド状カーボン膜の析出¹⁰⁾をも見出し

著者らの最近のデータを紹介した。疎水化技術という日進月歩の実学の分野にここで紹介したような固体表面の原子・分子の結合・凝集エネルギーの観点からの微視的な見方を導入するならば、従来とは異なった新しい表面処理法の提案が可能となるかも知れない。これは真に表面科学に裏付けられた表面技術であり、読者の新規な発想に基づく新しい疎水化法への発展を強く期待するものである。

(1996-3-7 受理)

文 献

- 1) 土橋正二; ガラス表面の物理化学(講談社, 1979)
- 2) 大場洋一; ガラス表面設計(近代編集社, 1981)
- 3) T. Ohwaki and Y. Taga; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 8**, 2173 (1990)
- 4) Y. Taga; *Applied Optics*, **32**, 5519 (1993)
- 5) 井本 稔, 黄 慶雲; 接着とはどういうことか, p. 7 (岩波新書, 1961)
- 6) S. J. Glegg; *The Surface Chemistry of Solids* (Reinhold N. Y., 1961)
- 7) 多賀康訓; 薄膜作製応用ハンドブック, p. 326 (NTS, 1995)
- 8) C. Kittel; *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 1968)
- 9) L. Pauling; *The Nature of The Chemical Bond* (Cornell University Press, 1960)
- 10) T. Ohwaki and Y. Taga, to be published

5. おわりに

固体表面、とくに金属酸化物表面の疎水化法について