

29pA21P

# TMMOS+CO<sub>2</sub> プラズマ CVD 法による透明な超はっ水薄膜の機械特性の評価

## EVALUATION OF THE TRANSPARENT ULTRA WATER-REPELLENT THIN FILMS BY TMMOS

○呉 雲影 1,2), 伊藤利夫 3), 杉村博之 1), 井上泰志 1), 高井 治 1)  
WU Yunying 1, 2), ASANO Toshio 3), SUGIMURA Hiroyuki 1), INOUE Yasushi 1) and TAKAI Osamu 1)

名古屋大 1), 科学技術交流財団 2), 東海理化 3),  
Nagoya Univ. 1), Aichi Science & Technology Foundation 2), TOKAI RIKI CO., LTD. 3)

**緒 言** 水滴接触角が 150° 以上ある超はっ水性薄膜を、光学部品(例えば、眼鏡、レンズ、自動車などのウィンドウ)にコーティングし、新しい機能を付与できる。超はっ水性薄膜を作製するいろいろな方法が報告されたが、現状では、作製した超はっ水性薄膜の機械特性と耐久性は十分ではない。我々が有機シラン化合物を原料として CO<sub>2</sub> ガスを成膜用の酸素供給源として成膜を行い、さらに CVD 法により疎水化させ、硬質・透明な超はっ水薄膜を作製した。本研究では、ナノインデンテーション法と往復式摩耗試験機器によって作製した超はっ水薄膜機械特性の評価を行った。プロセス条件、プラズマ状態および膜の組成が機械特性に及ぼす影響について検討した。

**実験方法** 薄膜の作製 複合の第一段階は、マイクロ波プラズマ CVD 法による凹凸膜の作製である[1]。第二段階は、第一段階に作製したサンプルを用いて化学気相法によりフルオロアルキルシラン (FAS) の自己組織化単分子膜 (SAM: Self-Assembled Monolayer) を形成する[2]ことによって超はっ水性に達成する。

**薄膜の評価方法** 水滴接触角は、静的水滴接触角計を用いて室温で測定した。水滴径は 2mm とした。ナノインデンテーション法により膜の硬さ、耐摩耗性を評価した。硬度測定では最大荷重 200  $\mu$ N とした。耐摩耗性の測定ではダイヤモンド圧子を荷重 20  $\mu$ N、速度 2  $\mu$ m/s で水平方面に走査し、10 回繰り返し、その後、摩耗痕の深さを測定した。また、工業試験用の往復式摩耗試験機器を用いて摩耗試験を行った。摩耗試験条件としては、荷重は 200g、摩耗往復速度は 30 回/min、摩耗面積は 25×30mm であった。所定の摩耗回数で摩耗試験後のサンプル表面は接触角を測定して摩耗回数と接触角値をプロットした。はっ水性の変化によって耐摩耗性を評価した。

**結果** 原料 TMMOS と添加ガス CO<sub>2</sub> により作製した薄膜表面の水滴接触角は約 5° で、親水性である。はっ水処理後の接触角は 150°, 超はっ水性を示した。ナノインデンテーション法により評価した結果から薄膜の機械的特性は CO<sub>2</sub> を添加ガスとした膜の硬度は Ar 添加ガスの場合より約 5 倍高かった。膜の耐摩耗性はガラス基板と同程度で、Ar 添加ガスを使用した場合と比べ、大幅に向上した。往復式摩耗試験を用いて耐摩耗性試験を行った結果、3000 回摩耗後、摩耗した表面上の水滴の接触角はある程度に低下したが、水滴接触角は 120~130° で、高いはっ水性を示した。図 1 は 3000 回摩耗後のサンプルおよび摩耗部分と非摩耗部分上の水滴像である。摩耗部分と非摩耗部分両方とも透明で、違いは見えなかった。

**謝辞**

本研究の一部は、財団法人科学技術交流財団と日本科学学術振興会未来開拓学術研究推進事業・研究プロジェクト「バイオミメティック材料プロセスの開発」からの研究費の援助により行われた。ここに記して感謝致します。

**参考文献**

- [1] Y. Wu, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, *Chemical Vapor Deposition*, **8** (2002) 47-50.  
[2] H. Sugimura, N. Nakagiri, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **1997**, *10*, 661.

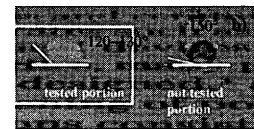


Fig. 1 Results of wear test by reciprocating motion the water drops photograph on the tested portion and not tested portion.

29pA22P

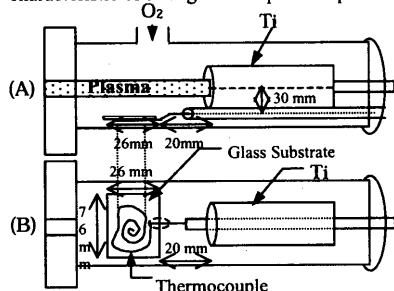
## Study on Substrate Temperature in TiO<sub>2</sub> Film Fabrication

S. Ikezawa<sup>a</sup>, H. Homyara<sup>a</sup>, M. Umeno<sup>a</sup>, K. Yoshimura<sup>b</sup>, H. Taoda<sup>b</sup>, T. Hara<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Chubu University, Kasugai, Aichi 487-8501, Japan; <sup>b</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. (AIST), Morioka, Nagoya, Japan; <sup>c</sup>Toyota Technological Institute, Tempaku, Nagoya 468-8511, Japan

In order to coat TiO<sub>2</sub> film over a large area for an industrial application, we have developed a large area electron-beam-excited plasma (EBEP) of meter size. TiO<sub>2</sub> materials have become important for environmental purification [1]. Taking advantage of the remarkable features of controlled-EBEP, the composition and the thickness of TiO<sub>2</sub> film could be directly controlled by the accelerating voltage V<sub>A</sub> and the discharge current I<sub>D</sub> of EBEP, respectively [2]. We know TiO<sub>2</sub> film with anatase phase is grown at 400- 550°C. But after 550°C temperature the TiO<sub>2</sub> film changes its phase from anatase to rutile. We pay attention to develop film with anatase phase at low temperature. In this paper, we discuss the detail measurement of substrate temperature of TiO<sub>2</sub> film fabrication and along with this we also comparatively study of between TiO<sub>2</sub> thin film developed by EBEP and magnetron sputtered with annealing at different temperature. Details of the EBEP region are shown in Fig. 1.

TiO<sub>2</sub> films with anatase phase, which currently are of interest for their industrial applications, were deposited at low temperatures less than 250°C by the method of electron-beam-excited-plasma (EBEP) is shown in Fig 2. TiO<sub>2</sub> films with anatase (without annealing), which fabricated by EBEP have large raman spectrum intensity, which were compared by the annealing TiO<sub>2</sub> films less than 300°C with small anatase peaks made by magnetron sputtered method that shown in Fig.3. In this report we recommend electron-beam-excited-plasma (EBEP) technique to fabricate TiO<sub>2</sub> film for its unique characteristic of strong anatase phase deposited at comparatively low temperature with respect to magnetron sputtered technique.



(A) Side view, (B) Top view  
Fig. 1 Details of EBEP Region

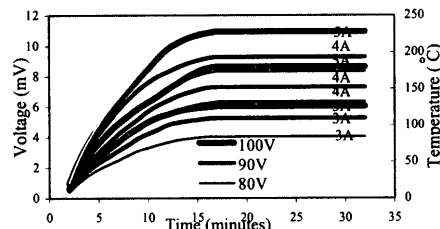


Fig.2 Characteristics of substrate temperature by EBEP

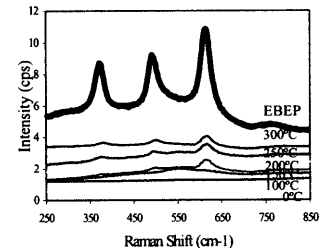


Fig. 3 Characteristics of substrate temperature by EBEP

- [1] H. Taoda, K. Kato, Watanabe, T. Miki, E. Hayashi, K. Iseda, K. Igarashi and S. Tanemura, *Proc. 5th Int. Symp. on New Glass* (1995) 143.  
[2] S. Ikezawa, F. Mutsuga, T. Kubota, R. Suzuki, K. Baba, S. Koh, T. Yoshioka, A. Nishiwaki, K. Kida, Y. Ninomiya, K. Waki, *Vacuum* **59**(2000) 514.