

高撥水性表面をもつフッ素含有 SiO_2 薄膜

土谷 敏雄・井ノ口 郷平

東京理科大学基礎工学部 278 野田市山崎 2641

(1993年6月7日受理)

 SiO_2 Thin Film Containing Fluorine Having
High Water-Repellent Surface

Tohsio TSUCHIYA and Gohei INOBUCHI

Department of Materials Science and Technology,
Faculty of Industrial Science and Technology,
Science University of Tokyo, Noda, Chiba 278

(Received June 7, 1993)

撥水材料は、その撥水、撥油特性を利用して自動車塗装、飛行機用着水防止塗装、衣類などに用いられている。さらに、透光性に優れた材料が開発されれば、高層ビルのガラス窓用コーティング剤、自動車用フロントガラスおよびミラー用コーティング剤、各種着氷防止剤などへの応用が期待される。この研究では、ゾル・ゲル法を用いて、化学的耐久性と透光性に優れた SiO_2 薄膜を母体として、その中にフッ素を添加することにより、用いる基板との密着性が良く撥水性をもつ薄膜の作製を試み、さらに作製条件を変え接触角などの物性を測定し、撥水性が現れる機構について検討した。試料の作製のために $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と EtOH , 1-PrOH , H_2O , 0.1N-HCl を加えて攪拌し、フルオロアルキルシランを少しずつ加えてコーティング溶液を作製した。この溶液にガラス基板をディップして引き上げ乾燥後、 $300\sim 350^\circ\text{C}$ で焼成しフッ素を含む SiO_2 薄膜を得た。得られた薄膜の接触角を測定した結果、約 107° の値を得た。これは PTFE と同程度の値である。XPS の測定からフッ素は SiO_2 薄膜の表面に、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ のように結合していると考えられる。この材料は耐候性にも優れていると考えられることから、透明な撥水性材料としての展開が期待される。

1. はじめに

撥水特性をもつ材料としては、フッ素化合物が有名である。含フッ素化合物は炭素とフッ素の結合が強いために非常に安定しており、撥水、撥油特性、耐熱性、耐候性、耐薬品性、低屈折率性、圧電・焦電特性、非粘着性などの特性をもつため、表面改質剤¹⁾、界面活性剤²⁾、医薬品など³⁾ に広く用いられてきた。これはフッ素原子のもつ三つの性質に由来する。第一は、電気陰性度が最も高い原子で、他の原子と強い結合を形成すること（ほとんどすべての原子と結合可能であり、しかも、重原子としばしば高度の酸化状態である多価フッ素化合物の形成が可能である）、第二は、原子の大きさ（共有半径）が非常に小さいこと、第三は、結合したフッ素の周囲の電子雲には片寄りがなく（きわめて強い分極のために共

有結合した電子が不活性ガスのように安定な電子雲を形成する）、他の原子を引きつける力（分子間力）が弱いことである。このような特性をもつフッ素化合物を透光性と化学的耐久性に優れた SiO_2 薄膜中に添加することにより、透明で耐候性が良好で基板ガラスとの密着性に優れ、撥水機能をもつ材料を作ることができると考えられる。この研究では、ゾル・ゲル法により、フッ素を含んだ SiO_2 薄膜をガラス基板上に作製し、その作製条件と得られた薄膜の物性について検討を行った⁴⁾。

2. 実験

2.1 フッ素を含む SiO_2 薄膜の作製

コーティング溶液の作製操作を述べる。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [TEOS] をポリビーカーに秤り取り、溶媒として各種アルコールを所定量加えて攪拌し、 H_2O , IN-HCl を攪

Table 1 Fluorine raw materials used in the present study and their boiling points.

	Chemical formula	Molecular weight	Boiling point (°C)	F/Si
FCS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	581.6	89~91	17
FMS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	568.1	85~87	17

拌しながら少しずつ添加し、引き続き室温で1時間攪拌し、さらに、フッ素原料を攪拌している溶液に少しずつ添加し、室温で1時間攪拌してコーティング溶液を調製した。使用した溶媒は、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、エチレングリコールである。また、フッ素原料としてヘプタデカフルオロデシルトリクロシラン；以下 FCS と略記、とヘプタデカフルオロデシメトリメキシラン；以下 FMS と略記、を用いた (Table 1)。この調整した溶液にソーダライムシリカガラス (スライドガラス) 基板をディップし、自動引き上げ装置を用いて 2 cm/min の速度で引き上げてゲル薄膜を得た。ゲル薄膜は、示差熱・熱重量分析 (DTA-TG) の結果から決定した熱処理スケジュールにより熱処理を行いフッ素を含む SiO_2 薄膜試料を作製した。

2.2 各種物性測定

まず初めに薄膜の表面状態を、反射型微分干渉顕微鏡で観察した。さらに各温度における水、溶媒およびフッ素原料の蒸発、燃焼状態を調べるため TG-DTA の測定を行った。薄膜の撥水性を調べるために、協和界面科学社製接触角計 CA-D 型を用いて接触角の測定を行った。また、薄膜の構造を調べるため FT-IR を用いて赤外吸収スペクトルを測定し、薄膜の表面および深さ方向の構造解析には日本電子製光電子分光装置 JPS-90 SX を使用して電子分光スペクトル (XPS) を測定した。深さ方向の分析には、アルゴンイオンエッチを用いた。ここで熱衝撃による試料の損傷を防ぐため間欠エッチングを行った。また、試料に直径 1 mm のピンホールをあけたアルミホイルをかけて金蒸着したものを測定し、Au 4f 7/2 のピークの 83.8 eV を基準としてチャージアップの補正を行った。

3. 結果および考察

3.1 原料効果

ゾル・ゲル法から均一で強固な薄膜を作製するうえで考慮しなければならない点を以下に記す。

- 1) 金属アルコキシドが溶媒中で均一に分散する。
- 2) 金属成分が、酸素との相互作用をもち、加水分解、縮重合反応により金属—酸素間の結合が生じる。

- 3) コーティング溶液が適度な粘性をもち、基板へのぬれ性がよい。
- 4) ゲル薄膜を乾燥熱処理するとき、溶媒が薄膜内部から容易に蒸発する。
- 5) 溶媒が膜から抜けただ後、金属—酸素間で強固な結合が形成される。

上記項目に影響を与える因子として、コーティング溶液の原料、溶媒、触媒、原料の濃度比、ゲル薄膜の熱処理条件などがある。 SiO_2 原料に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を用い、フッ素原料として FCS を用いる場合には、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を部分加水分解後に添加すること、FMS を用いる場合には、あらかじめ FMS を加えてより均一で安定なコーティング溶液を作製することが重要である。

3.2 溶媒効果

(1) フッ素原料として FCS を用いた場合

コーティング溶液の調整における溶媒について検討した。 EtOH は沸点が 78°C と低く粘性も低いため、ゾル液からゲル薄膜に変化する過程で急激な溶媒の蒸発のために、作製した薄膜にピンホールができやすかった。 1-PrOH は沸点が 98°C で粘性が高く、ディップ法により基板を引き上げたとき膜が波打ったままゲル化するために、薄膜表面に干涉縞ができた。これを解決するために $\text{EtOH}+1\text{-PrOH}$ の混合溶媒について検討した結果、ピンホールやクラック、干涉縞などが観察されない薄膜を作製できた。FCS はコーティング溶液中で非常に速い反応を示し、3日間の保持によりディップ時に干涉縞ができたり表面に凝集物ができてしまった。これらの問題を除去し溶液の保存を良くするためには、高沸点溶媒のエチレングリコール (EG) を微量加えて溶液を安定化させるのが有効であった。また、FCS 添加量が増加すると溶液が不安定となり、少なすぎると接触角が低くなるため、FCS 添加量を SiO_2 に対するモル比で 0.002 から 0.1 の範囲にしておく必要があることがわかった。

(2) フッ素原料として FMS を用いた場合

(1) と同様の検討を行い、 $\text{EtOH}+1\text{-PrOH}$ の混合溶媒系を用いることによりピンホールやクラック、干涉縞の観察されない薄膜を作製できた。FMS の添加量は SiO_2 に対してモル比で 0.01 から 0.5 の範囲が適切である。

3.3 薄膜の作製条件

コーティング溶液から薄膜試料を作製する際の乾燥条件を決定するため、乾燥ゲルの示差熱重量分析を行った。その結果、著しい重量減少を伴う吸熱ピークの始まる80℃付近で十分乾燥する必要があることがわかった。また、急激な溶媒の蒸発により薄膜の表面にクラックが生じ熱応力によって基板から剝離するのを除くため、5℃/minの昇温速度が良い条件であった。

3.4 薄膜の接触角

(1) フッ素原料として FCS を用いた場合

測定した試料は、フッ素原料に FCS を用い、添加量は SiO_2 に対してモル比で 0.002 から 0.1 まで変化させ溶媒として EtOH-PrOH の混合溶媒を用い、焼成温度は室温から 500℃、焼成時間は 30 min の条件で作製さ

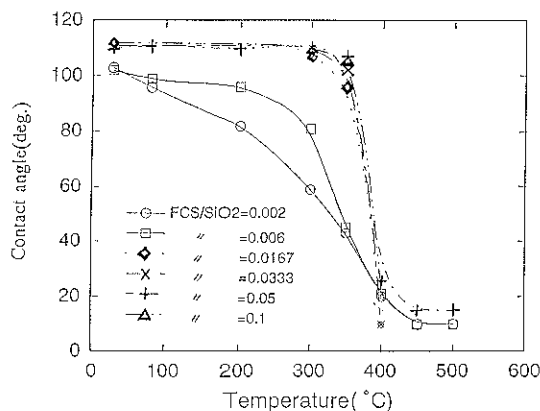


Fig. 1 Heat treatment temperature dependence of contact angle of SiO_2 thin films containing fluorine. Heat treatment for 30 min. Fluorine raw material is FCS. Solvent: EtOH+1-PrOH.

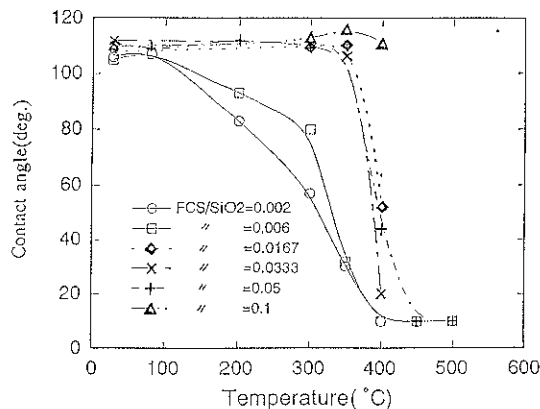


Fig. 2 Heat treatment temperature dependence of contact angle of SiO_2 thin films containing fluorine. Heat treatment for 30 min. Fluorine raw material is FCS. Solvent: EtOH+1-PrOH+EG.

れた。Fig. 1 に、焼成温度と接触角の関係を示す。焼成温度が高いほど溶媒などの不純物が少なく、金属-酸素間の結合も強化され、基板との付着性も強く薄膜は強固になった。FCS の添加量のモル比を $\text{FCS}/\text{SiO}_2 = 0.0167$ とすると接触角は大きな値を示すが、これ以上添加しても接触角の大きさに変化が見出されていない。飽和に達したときの接触角の平均値は、350℃ 以下の熱処理温度において約 107 度であり、この値はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とほぼ等しい接触角を示している。また、同じ 107 度を示す接触角でも FCS の添加量が多いほど焼成温度を一定として焼成時間を長くしても高い接触角を示した。Fig. 1 から明らかなように焼成温度が 350℃ を越えると接触角は急激に低下する。この原因は表面のフッ素が蒸発したためと考えられる。Fig. 2 に、溶媒を EtOH+1-PrOH+EG を用いたときの焼成温度と接触角の関係を示す。FCS の添加量は Fig. 1 と同様である。FCS の添加量がモル比で 0.05 までは、Fig. 1 と同様に 350℃ の焼成温度で接触角が急激に低下する傾向を示したが、モル比で 0.1 の場合、350℃ 以上の焼成温度でも接触角は低下しない。

(2) フッ素原料として FMS を用いた場合

Fig. 3 に接触角と焼成温度の関係を示す。測定した試料は、フッ素原料に FMS を用い、 FMS/SiO_2 モル比=0.01 と 0.05 とし、EtOH+1-PrOH の溶媒を用い焼成温度は 500℃ まで、焼成時間は 30 min の条件で作製された。接触角は 300℃ から減少する傾向がみられる。この原因は、表面のフッ素が蒸発したためと考えられる。

3.5 焼成温度変化による赤外吸収スペクトル

(1) フッ素原料として FCS を用いた場合

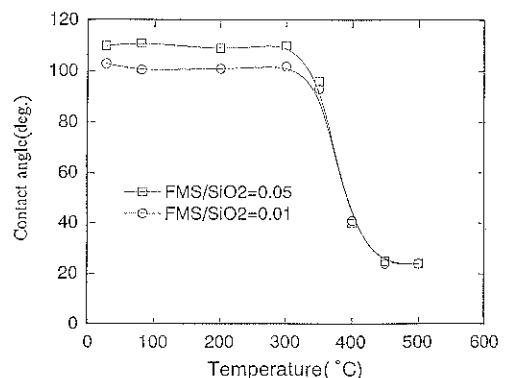


Fig. 3 Heat treatment temperature dependence of contact angle of SiO_2 thin films containing fluorine. Heat treatment for 30 min. Fluorine raw material is FMS. Solvent: EtOH+1-PrOH.

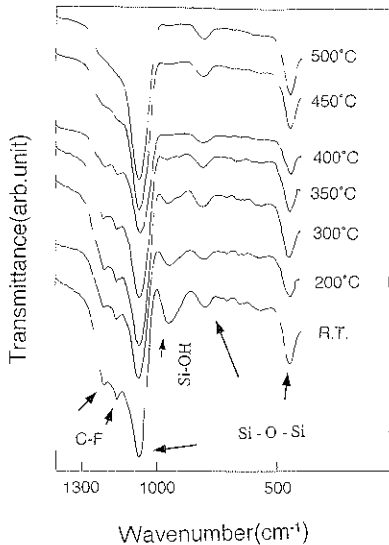


Fig. 4 Temperature dependence of IR spectra for SiO_2 thin films containing fluorine. Heat treatment for 30 min. Fluorine raw material is FCS. Solvent: $\text{EtOH} + 1\text{-PrOH}$ $\text{FCS}/\text{SiO}_2 = 0.05$.

Fig. 4 に Si 基板上に作製し、透過法によって測定した薄膜の IR スペクトルの焼成温度変化を示す。試料として、フッ素原料に FCS を用い、 $\text{FCS}/\text{SiO}_2 = 0.05$ とし溶媒 $\text{EtOH} + 1\text{-PrOH}$ を用い、焼成温度は 500°C まで、焼成時間は 30 min の条件で作製されたものを用いた。 1070 cm^{-1} 付近と 800 cm^{-1} 付近に Si-O-Si 伸縮振動の吸収が、 940 cm^{-1} 付近に Si-OH の伸縮振動の吸収が、 1200 cm^{-1} と 1150 cm^{-1} 付近に C-F 伸縮振動に帰属される吸収が観察されている。C-F 伸縮振動の吸収は室温乾燥時に明瞭に観察され、焼成温度が 350°C までは吸収スペクトルに変化が見られず、 400°C の熱処理でやや弱くなり、 450°C 以上の熱処理で著しく弱くなっている。Fig. 4 において 400°C の焼成温度で接触角が急激に減少しているにもかかわらず、C-F 伸縮振動の吸収が観察されるのは、薄膜内部に残っているフッ素や表面でまだ分解・蒸発していないフッ素のためと考えられる。Si-OH 伸縮振動の吸収は、焼成温度の上昇と共に小さくなっており、薄膜内部では脱水・縮重合反応と、それに伴う薄膜の焼結が進んでいると考えられる。Fig. 5 に溶媒として $\text{EtOH} + 1\text{-PrOH} + \text{EG}$ を用いて作製した薄膜の IR スペクトルの焼成温度変化を示す。測定した試料は、フッ素原料に FCS を用い、 $\text{FCS}/\text{SiO}_2 = 0.05$ とし、焼成温度は 500°C まで、焼成時間は 30 min で作製されたものである。 1200 cm^{-1} と 1150 cm^{-1} 付近に C-F 伸縮振動に帰属される吸収、 940 cm^{-1} 付近に Si-OH の伸縮振動

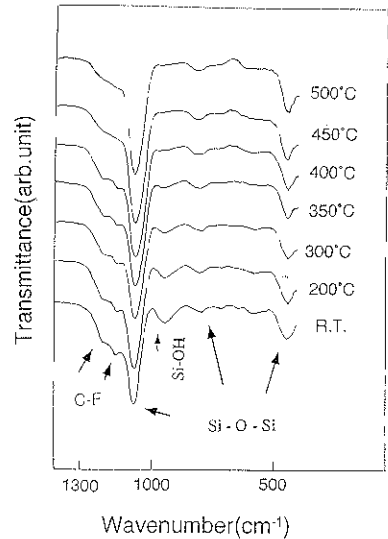


Fig. 5 Temperature dependence of IR spectra for SiO_2 thin films containing fluorine. Heat treatment for 30 min. Fluorine raw material is FCS. Solvent: $\text{EtOH} + 1\text{-PrOH} + \text{EG}$ $\text{FCS}/\text{SiO}_2 = 0.05$.

の吸収がそれぞれ観察され、この吸収スペクトルの変化は、溶媒に $\text{EtOH} + 1\text{-PrOH}$ を用いたときとほぼ同様の傾向を示している。この結果から、この薄膜におけるフッ素の分解・燃焼のメカニズムは、溶媒に $\text{EtOH} + 1\text{-PrOH}$ を用いた場合と同じであると考えられる。

(2) フッ素として FMS を用いた場合

FMS を用いたときの IR スペクトルの焼成温度変化は、Fig. 4, 5 とまったく同様の傾向を示している。この薄膜においてもフッ素の分解・燃焼のメカニズムは、FCS と同じであると考えられる。

3.6 XPS による表面および深さ方向の分析

(1) フッ素原料として FCS を用いた場合

Fig. 6 に、XPS 測定によって得られた薄膜の表面および深さ方向のナロースペクトルを示す。測定に用いた試料は、 $\text{FCS}/\text{SiO}_2 = 0.05$ とし、 $\text{EtOH} + 1\text{-PrOH}$ の溶媒を用い焼成温度 300°C 、焼成時間 30 min の条件で作製されたものである。フッ素は表面に多く存在しており、このフッ素によって撥水特性が得られると考えられる。薄膜内部ではフッ素のピーク面積は減少し、ピークは低エネルギー側に大きくシフトしている。これは、薄膜内部においてフッ素のほかには酸素などのアニオンが存在し、これらの相互作用によってフッ素のエネルギー準位が低下したためと考えられる。150 s の Ar エッチングによりフッ素のピークが観察されず、基板に含まれるカルシウムのピークが観察されたことから、この付近が

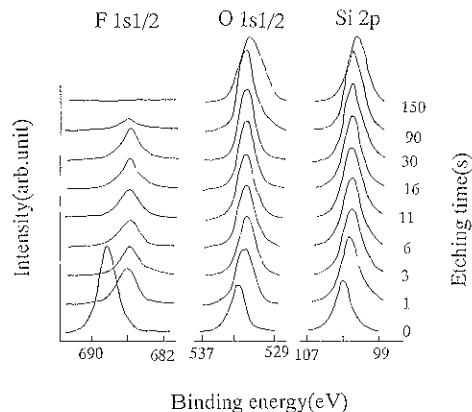


Fig. 6 Depth profile of XPS spectra for SiO_2 thin film containing fluorine. Heat treatment for 30 min at 300°C. Fluorine raw material is FCS. Solvent: $\text{EtOH} + 1\text{-PrOH}$ $\text{FCS}/\text{SiO}_2 = 0.05$.

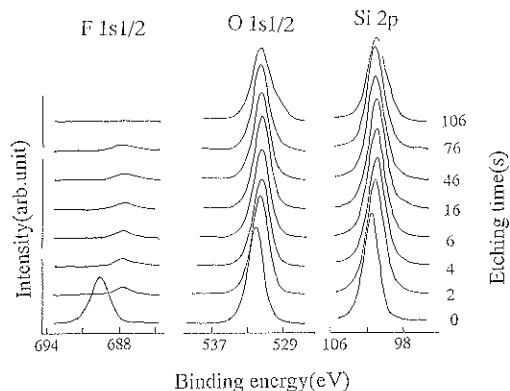


Fig. 8 Depth profile of XPS spectra for SiO_2 thin film containing fluorine. Heat treatment for 30 min at 300°C. Fluorine raw material is FMS. Solvent: $\text{EtOH} + 1\text{-PrOH}$ $\text{FMS}/\text{SiO}_2 = 0.01$.

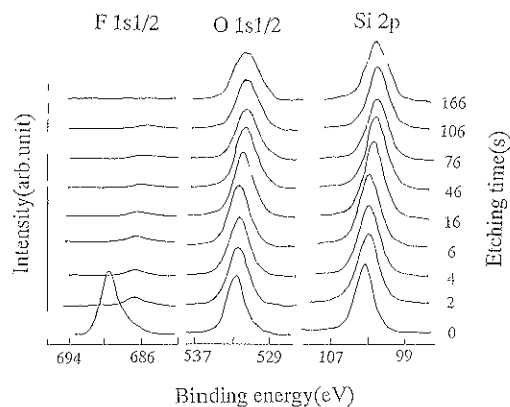


Fig. 7 Depth profile of XPS spectra for SiO_2 thin film containing fluorine. Heat treatment for 30 min at 300°C. Fluorine raw material is FCS. Solvent: $\text{EtOH} + 1\text{-PrOH} + \text{EG}$ $\text{FCS}/\text{SiO}_2 = 0.05$.

薄膜とガラス基板との界面と考えられる。ディップコーティング法で、基板を溶液にディップして引き上げ室温で乾燥している際に、溶媒が蒸発する過程で溶液と親和性の高い FCS が膜内部から表面に移動し、 SiO_2 薄膜の最表面でフッ素濃度が特に高くなり、薄膜内部とフッ素濃度に差がでたものと考えられる。**Fig. 7** には、**Fig. 6** と焼成条件および FCS 添加量もまったく同じ条件で溶媒に EG を加えたときの、XPS 測定によって得られた表面および深さ方向のナロースペクトルを示す。**Fig. 6** と比較すると薄膜内部では、フッ素のピークが著しく減少しているのがわかる。この原因は、溶媒として粘度の高い EG を加えることにより、室温における SiO_2 の加

水分解・縮重合反応が抑えられると共に、薄膜内部での FCS の移動がより起こりやすくなり、溶媒の蒸発と引き続いて起こるゲル薄膜形成過程で、薄膜内部の FCS が表面に移動すると考えられる。

(2) フッ素原料として FMS を用いた場合

Fig. 8 に、フッ素原料として FMS を用い、 $\text{FMS}/\text{SiO}_2 = 0.01$ で作製した試料の XPS 測定による薄膜の表面および深さ方向のナロースペクトルを示す。焼成条件および溶媒は **Fig. 6** とまったく同じである。**Fig. 6** と比べ、溶媒が同じであるにもかかわらずフッ素は表面に集中しており、薄膜内部ではフッ素のピーク面積が著しく減少している。FMS は FCS と比べると安定でゲル薄膜形成過程で、薄膜内部の FMS が表面に移動してしまうと考えられる。

3.7 FCS および FMS と SiO_2 との結合

FCS の沸点は、 $89 \sim 91^\circ\text{C}$ であり SiO_2 ギャル溶液中で何らかの化学反応が起きない限り、 100°C 以上で熱処理すれば FCS は蒸発してしまうはずであるが、 300°C 以上の熱処理でも薄膜表面にフッ素が残っている。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解・縮重合過程で生じる $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ 中の Si-OH 結合と、FCS 中の Si-Cl 結合間で反応が起こり、**Fig. 9** に示したような結合が形成されることが考えられる。一方、FMS の沸点は $85 \sim 87^\circ\text{C}$ と FCS と同程度であるが、FMS を SiO_2 ギャル溶液に添加したとき、溶液は見かけ上均一であったが、基板をディップしたとき SiO_2 薄膜は付着せず、また、引き上げた基板は一時的に撥水性を示したが、 120°C で乾燥すると撥水性を示さなかった。溶媒との親和性の良くない FMS は、 SiO_2 ギャル溶液中で気液界面に集中して

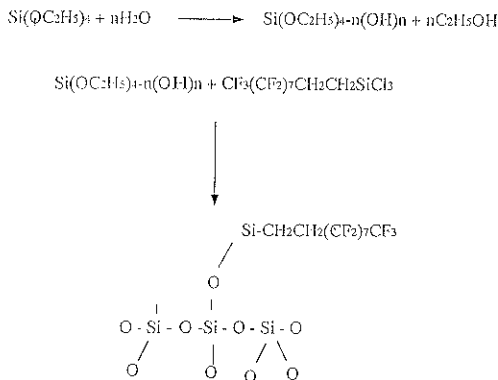


Fig. 9 Formation of the modified SiO₂ network with FCS.

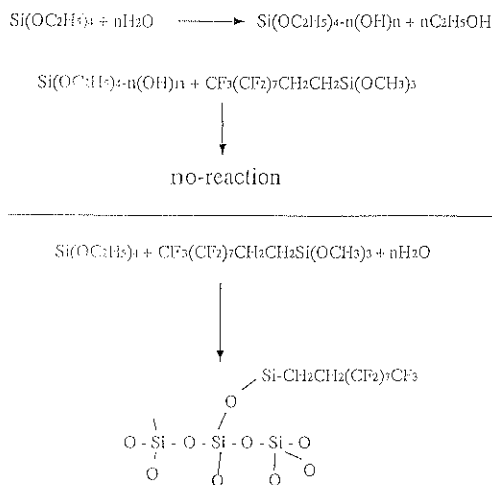


Fig. 10 Formation of the modified SiO₂ network with FMS.

おり、ガラス基板をディップして引き上げたときに、SiO₂ 薄膜を母体とせず FMS 単独で薄膜表面に付着するため、120℃ の乾燥で蒸発し撥水性を示さなくなったと考えられる。このことから FMS は、FCS と違い Si(OC₂H₅)₄ を部分加水分解する前に添加しておく必要がある。以上の考察をもとに SiO₂ 薄膜と FMS との結合モデルを Fig. 10 に示す。

3.8 薄膜の可視光吸収スペクトル

Fig. 11 に、可視光領域の UV スペクトルを示す。測定した試料は、(a) はフッ素を含んだ SiO₂ 薄膜で、フッ素原料として FCS を用い、FCS/SiO₂=0.05 で焼成温度 350℃、焼成時間 30 min、溶媒は EtOH+1-PrOH 系である。(b) は SiO₂ 薄膜で、焼成条件、溶媒は (a) とまったく同じである。(c) は基板として用いたソーダライムシリケートガラスである。図から明らかなように、

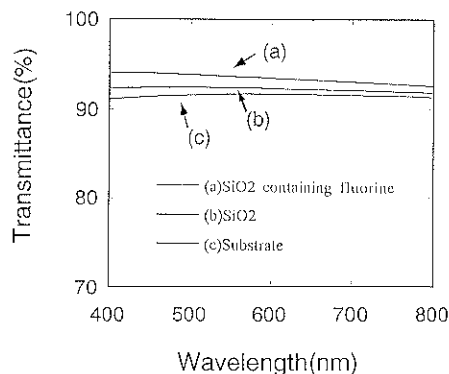


Fig. 11 UV spectra of SiO₂ thin films containing fluorine. Heat treatment for 30 min at 350°C. Fluorine raw material is FCS. Solvent: EtOH+1-PrOH FCS/SiO₂=0.05.

(a), (b) とともに可視光領域での透過率が 90% 以上で基板と変わらない値を示している。

4. おわりに

1) SiO₂ 原料に Si(OC₂H₅)₄、フッ素原料に FCS および FMC を用いたコーティング溶液に、基板をディップし、一定速度で引き上げ、熱処理するゾル・ゲル法によりフッ素を含んだ SiO₂ 薄膜を容易に作製することができた。

2) 溶媒として EtOH および 1-PrOH の混合溶媒を用い、350℃、30 min の熱処理により、細孔やクラックの観察されない薄膜を作製できた。このフッ素を含んだ SiO₂ 薄膜は、接触角が約 107 度とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とほぼ等しい値をもつ。また、フッ素原料に FCS を用いた場合、溶媒に少量の EG を加えることにより、溶液の保存性が向上した。

3) フッ素原料として FCS および FMS を用いた場合に、フッ素が SiO₂ 薄膜表面に偏析する現象は、ディップ法によりゲル薄膜を室温で乾燥する際に、溶媒が蒸発する過程において膜内部から表面へと移動して SiO₂ 薄膜表面で結合するメカニズムで説明される。

4) 得られたフッ素を含む薄膜は、透過率が 94% 以上を示した。

文 献

- 1) 押部義宏, 石垣秀世, 大村 博, 山本 隆: 高分子論文集 **46**, 89 (1989).
- 2) 武岡淑子: “生活と化学” (開成出版, 1981) p. 58.
- 3) 日本化学会編: “新しいフッ素化学” (学会出版センター, 1980) p. 1.
- 4) 井ノ口郷平: 平成 4 年度東京理科大学基礎工学研究科材料工学専攻修士論文 (1993).