

フッ化アルキルトリクロロシランによる ガラス基板の撥水処理[†]

曾我 眞守・小川 一文・尾崎 伸司*
増田 泰士**・後藤 邦夫**

松下電器産業(株)中央研究所 ㊟570 守口市八雲中町 3-1-1
* (株)松下テクノリサーチ ㊟570 守口市八雲中町 3-1-1
** 大阪工業大学応用化学科 ㊟535 大阪市旭区大宮 5-16-1

(1993年5月24日受付, 1993年8月23日掲載決定)

Hydrophobic Treatment of Glass Plates with Perfluoroalkyl Trichlorosilanes

Mamoru SOGA, Kazufumi Ogawa, Shinji OZAKI*,
Yasushi MASUDA** and Kunio GOTO**

Central Research Laboratories, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

* Matsushita Technoresearch INC.

3-1-1, Yagumonaka-machi, Moriguchi, Osaka 570

** Osaka Institute of Technology

5-16-1, Ohmiya, Asahi-ku, Osaka 535

(Received May 24, 1993: Accepted August 23, 1993)

Hydrophobic properties have been investigated on chemically adsorbed monolayers which were formed on glass surfaces from perfluoroalkyl trichlorosilane solutions. The hydrophobic properties of the monolayers on the glass were estimated by measuring static and dynamic contact angles. The monolayers were hydrophobic as highly as polytetrafluoroethylene. The glass surfaces were found to be modified into hydrophobicity with only a monolayer of perfluoroalkyl compounds without lowering the transparency of the glasses.

1. 緒 言

ガラスの撥水処理方法として現在,よく知られているのがフッ素系ポリマーやフッ素系シランカップリング剤(トリアルコキシシラン誘導体)をガラス基板表面に塗布し撥水膜を形成するという方法である。しかしながら,フッ素系ポリマーをコーティングした場合には,ガラスの透明性を低下させたり,ガラスとの密着性が悪いため剥離したりする。また,アルコキシ系のシランカップリング剤をコーティングした場合は,アルコキシ基と

ガラス基板上的水酸基との反応性が低いため,高密度で強い化学結合(共有結合)が形成されず,ファンデルワールス結合あるいは水素結合のような弱い結合で塗装膜が形成されるので,徐々に剥離してしまう問題がある^{1,2)}。

理想的には,フッ化アルキル系の分子をガラス基板と化学結合させた単分子膜で覆うことだけで透明性,耐久性の優れた撥水処理が可能であると考えられる。このことを実証することを目的に本研究を行った。

本研究では,ガラス基板上に形成されたフッ化アルキルトリクロロシラン化合物の化学吸着単分子膜(CA膜)がどの程度の撥水性を示すかを調べた。

ガラス基板上に形成したフッ化アルキル系化学吸着単

[†] 第12回表面科学講演大会(1992年12月15~17日)にて発表

分子膜の特性を明らかにすることは、表面科学的にも、実用的にも価値がある。

単分子膜の形成には、非水系溶媒に溶解したフッ化アルキルトリクロロシランを化学吸着液とし、液相でガラス基板表面に化学吸着する方法を用いた。トリクロロシラン系化合物は SiO_2 基板上にシロキサン結合を介して高密度な単分子膜を形成することが知られている³⁻⁶⁾。形成した単分子膜の撥水性は、動的接触角および静的接触角で評価した。なお、単分子膜を形成したガラス基板の透明性は紫外可視分光器で評価した。

2. 実験

2.1 化学吸着法による単分子膜の形成

2.1.1 ガラス基板の洗浄

ガラス基板はスライドガラス (松浪製, S-2124) を $3.8 \text{ cm} \times 2.6 \text{ cm} \times 0.1 \text{ mm}$ に切って使用した。洗浄は、はじめに中性洗剤 (井内盛栄堂, クリーンエース) を用い、その後純水で洗浄した。つぎに 50°C に加熱した $5 \text{ wt}\%$ 水酸化ナトリウム水溶液で 10 分間浸漬させたのち取り出し、再び純水で洗浄し窒素ブローで乾燥した。さらに吸着前に 110°C で 10 分間, UV/オゾン (Samco 製, UV DRY STRIPPER) 処理した。

2.1.2 吸着溶液

吸着試薬として分子鎖の異なるパーフルオロアルキルトリクロロシラン化合物を用いた (Table 1)⁷⁾。溶媒はヘキサデカン (アルドリッチ製) $80 \text{ wt}\%$ 、四塩化炭素 (ケイ光スペクトル用, 関東化学製) $12 \text{ wt}\%$ 、とクロロホルム (ケイ光スペクトル用, 関東化学製) $8 \text{ wt}\%$ の混合溶液 (以下標準溶媒とする) を用いた³⁾。四塩化炭素およびクロロホルムは、モレキュラーシーブであらかじめ脱水乾燥しておいた。吸着試薬はヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン (FS 17), 10-(ヘプタデカフルオロデシルジメチルシリル) デシルトリクロロシラン (MOL 40), 16-(ヘプタデカフルオロデシルジメチルシリル) ヘキサデシルトリクロロシラン (MOL 41) を用いた。吸着溶液は、窒素を充満させたグローボックス内 (22°C) で、クロロシラン系吸着試薬を標準溶媒に溶かして作製した。

Table 1 Perfluoroalkyl trichlorosilanes used in the study.

symbol	structural formula
FS 17	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
MOL 40	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$
MOL 41	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{16}\text{SiCl}_3$

2.1.3 ガラス基板へのフッ化アルキルトリクロロシランの吸着

窒素置換したグローボックス内で吸着溶液 ($10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mM}$) をシャーレの中に 30 ml 入れ、その中に前洗浄したガラス基板を一定時間 (1 分～18 時間) 浸漬し、ガラス基板表面の水酸基とクロロシラン化合物とを脱塩化水素反応させて、基板表面にシラン化合物の単分子膜を形成した。

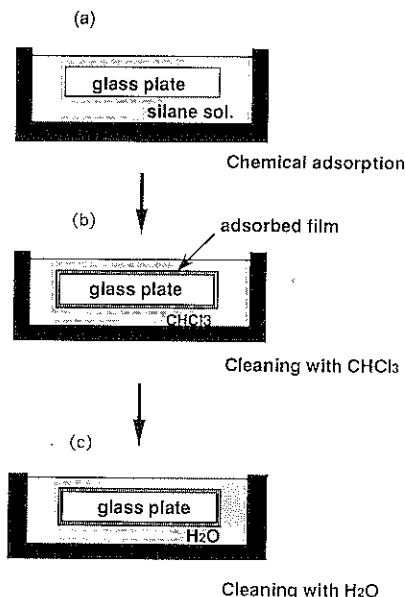


Fig. 1 Formation process of a chemically adsorbed monolayer.

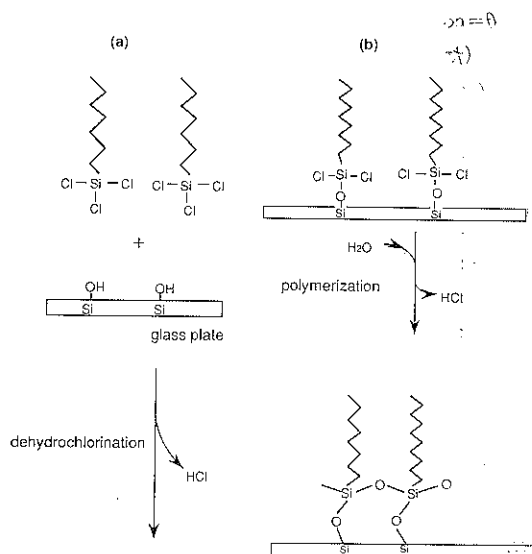


Fig. 2 Chemisorption of $\text{C}_6\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$ on the surface of a glass plate.

つぎに、ガラス基板表面に残っている余分なシラン化合物を除去するために、クロロホルムで洗浄し、さらに水洗して、ガラス基板上にフッ化アルキルトリクロロシランの単分子膜を形成した⁹⁾。なお、単分子膜が形成されたあとは活性部位(水酸基)が表面にないため、2分子以上は累積されない。単分子膜の形成法を Fig. 1 に示した。また、ガラス基板上の具体的な反応を概念的に Fig. 2 に示した。

2.2 接触角の測定

2.2.1 静的接触角の測定

化学吸着法によって、ガラス基板表面上に形成されたフッ化アルキル系 CA 膜のぬれ性を水に対する静的接触角で評価した⁸⁻¹⁰⁾。静的接触角は自動接触角計(協和界面科学 CA-Z 型)を用い、液滴法(液滴量: 約 12 μ l)でコンピューター画像処理により測定を行った。測定値は、5点測定し上下消去平均で算出した。経時変化の影響を除くために、水滴を落として5秒以内に接触角を測定した。

2.2.2 動的接触角の測定

ぬれ性についてより詳しく調べるために、さらに動的接触角で評価した¹¹⁾。測定方法は、ウィルヘルミ法を基本原理とした測定器(レスカ WET-6000)で固体片が液体(純水)内に浸漬する過程および引き上げる過程で、つぎつぎに受ける浮力およびぬれの時間的変化を高性能天秤を用いて測定し、前進および後退接触角を(1)式より求めた。測定条件は 22°C、浸漬速度: 0.5mm/s、引き上げ速度: 0.5mm/s、浸漬時間: 20 秒、浸漬深さ: 9mm で行った。

$$\theta = \cos^{-1} \{ (F + F_b) / (\gamma \times L) \} \quad (1)$$

(ただし、 $F_b = v \times \rho \times g$)

θ : 動的接触角 [°]

F : ぬれの応力 [dyne]

L : 接触長 [cm]

γ : 水の表面張力 [dyne/cm]

ρ : 水の密度 [g/cm³]

v : 浸漬部分の体積 [cm³]

g : 重力の加速度 [mN]

F_b : 浮力 [mN]

2.2.3 ESCA の測定

ガラス基板表面にフッ化アルキルの化学吸着単分子膜を形成し、基板表面の F 元素の濃度を ESCA により測定した。装置は島津 ESCA 850 を用い、MgK α 線を X 線源とした。F 元素の定量は Scofield の相対感度係数を用い計算により求めた¹²⁾。

2.2.4 可視スペクトルの測定

ガラス基板表面にフッ化アルキルの化学吸着単分子膜

を形成し、空気をレファレンスとして可視スペクトルを UV-VIS 分光計(島津製, UV-240)により測定した。

3. 結果と考察

3.1 静的接触角による評価

まず、はじめに FS 17 の吸着溶液濃度を 3mM と一定にし、吸着時間を 1 分～18 時間と変化させて化学吸着単分子膜(CA 膜)を形成した試料で、その静的接触角がどのような変化を示すかを調べた。

その結果を Fig. 3 に示す。縦軸に静的接触角、横軸に時間を示した。Fig. 3 より吸着時間が 100 分以上では接触角は 115° 前後で一定となった。このことは、吸着時間が 100 分以上では、吸着反応がほぼ終了することを示唆している。そこでこれ以降の実験では、吸着時間は、18 時間で行うことに決定した。

つぎに、吸着時間を一定(18 時間)にして、FS 17 の吸着溶液濃度を変化させて形成した単分子膜の静的接触角の変化を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。横軸に溶液の濃度、縦軸に静的接触角を示した。

吸着溶液濃度が高くなるにしたがって形成した単分子

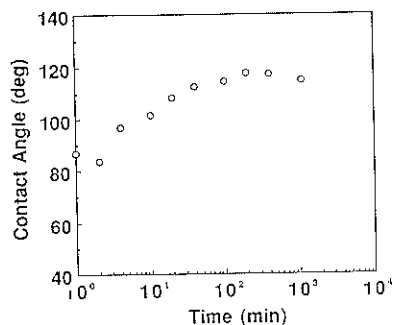


Fig. 3 Static contact angles of chemically adsorbed monolayers from FS 17 as a function of adsorption time.

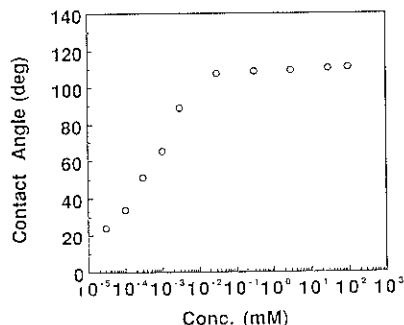


Fig. 4 Static contact angles of chemically adsorbed monolayers from FS 17 as a function of silane solution concentration.

膜の接触角も高くなった。吸着溶液濃度が 0.03 mM 以上では、接触角が 110° とほぼ一定となった。溶液濃度を 10^{-5} mM から 10 mM に高くしていくと、CA 膜の接触角が大きくなったのは、FS 17 の吸着密度の差によるものと推定される。

しかしながら、現在のところ CA 膜の吸着密度は直接測定できない。そこで ESCA を用いて、CA 膜中のフッ素原子濃度を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。縦軸に CA 膜中のフッ素原子の濃度、横軸に吸着溶液の濃度をプロットした。この図によると、フッ素原子濃度は、吸着溶液の濃度が 0.03 mM 以上ではほぼ一定となり (23 at%)、フッ化アルキル系吸着試薬の吸着密度が飽和すると考えられる。以上の結果より、単分子膜の吸着密度と接触角は相関していると考えられる。

なお、ESCA で検出される元素がすべて CA 膜に由来するとした場合、フッ素濃度は 56.7% になるが、実験で 22.9% になった。これは ESCA では、基板の Si や酸素も同時に検出されるためである。

いずれにしても、単分子膜の吸着密度と接触角は相関していると考えられるので、さらに接触角とフッ素原子の濃度との関係について調べた。

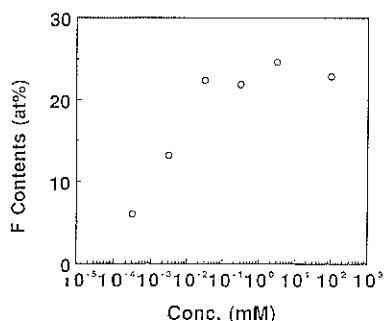


Fig. 5 F content of chemically adsorbed monolayers from FS 17 as a function of silane solution concentration.

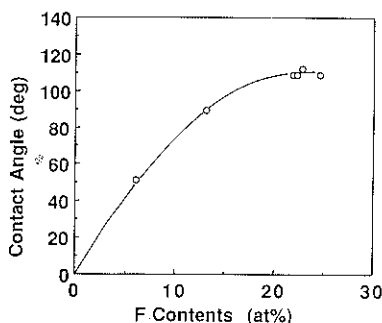


Fig. 6 Static contact angles of chemically adsorbed monolayers from FS 17 as a function of F contents.

Fig. 6 に示すように、縦軸に静的接触角、横軸には CA 膜中のフッ素原子の濃度をプロットした。その結果、フッ素原子の濃度に対して接触角はリニアに変化することが明らかとなった。

3.2 動的接触角による評価

ぬれ性をより詳しく評価するため、つぎに CA 膜の動的接触角を測定した。動的接触角のうち、前進接触角ははじきやすさの指標となり、後退接触角はぬれやすさの指標となる。まず、吸着試薬の濃度を変化させたとき、動的接触角がどのように変化するかを調べた。その結果を Fig. 7 に示す。縦軸は動的接触角、横軸は吸着試薬の濃度である。白丸 (○) の値が前進接触角、黒丸 (●) が後退接触角を示す。この結果より、静的接触角の場合と同様、0.03 mM 以上では動的接触角が一定になることがわかる。つまり、CA 膜の動的接触角も吸着密度に依存していると考えられる。

さらに、Fig. 8 に動的接触角と CA 膜中のフッ素原子濃度の関係を示す。縦軸の動的接触角に対し、横軸にフッ素原子濃度をプロットした。静的接触角と同様に、

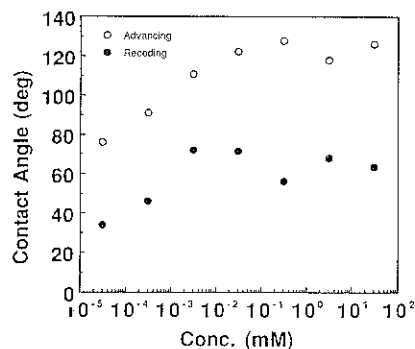


Fig. 7 Dynamic contact angles of chemically adsorbed monolayers from FS 17 as a function of silane solution concentration.

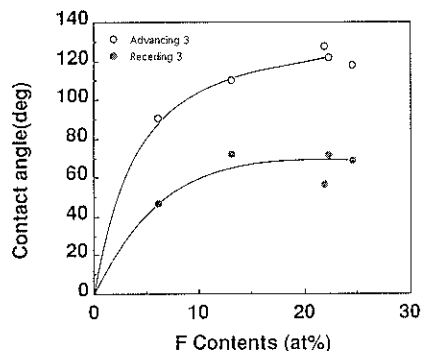


Fig. 8 Dynamic contact angles of chemically adsorbed monolayers from FS 17 as a function of F content.

CA 膜中のフッ素原子濃度が高くなるにつれて、動的接触角は高い値を示した。このことから、CA 膜の動的接触角は吸着密度に依存して変化するといえる。

3.3 分子の長さを変えた場合のぬれ性の变化

ガラス基板上に単分子膜を形成し水に浸漬した場合、

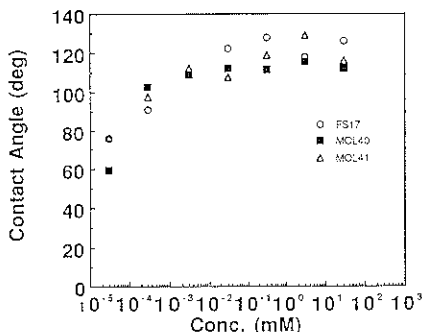


Fig. 9 Advancing contact angles of chemically adsorbed monolayers from FS 17, MOL 40 and MOL 41 as a function of silane solution concentration.

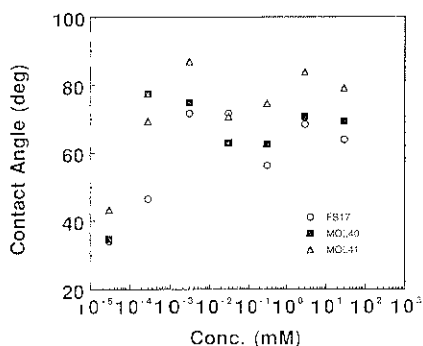


Fig. 10 Receding contact angles of chemically adsorbed monolayers from FS 17, MOL 40 and MOL 41 as a function of silane solution concentration.

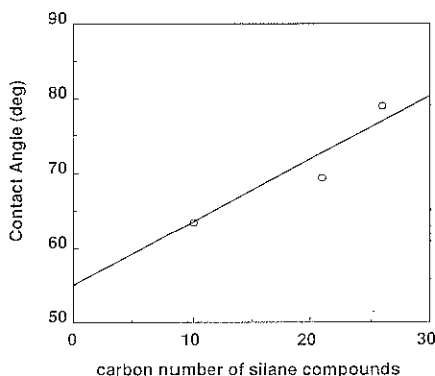


Fig. 11 Receding contact angles of chemically adsorbed monolayers as a function of carbon number of silane compounds.

一般に分子の長さが長いほど水分子は浸透しにくく、そのためぬれにくくなり後退接触角が高くなると予想される。

そこで、このことを確認するため、吸着分子の長さを変えて動的接触角を比較した。フルオロアルキルの長さは FS 17 と同じだが全体の長さがそれぞれ違う MOL 40, MOL 41 を用いた (Table 1)。分子長は MM 2 (Molecular Mechanics プログラム第2版) を用いて、構造を最適化して計算により求めた¹³⁾。具体的な数値でいうと、FS 17 が約 1.5 nm, MOL 40 が約 3 nm, MOL 41 が約 4 nm である。Fig. 9 より、前進接触角の結果を見てみると、分子の長さを変えても接触角の差はあまり変わらず、はじきやすさに関しては差はないと思われる。また、本実験で用いた MOL 40 および MOL 41 は分子鎖の中間にジメチル基を有するため、立体障害により吸着密度が低くなり、前進接触角が FS 17 に比べてかなり小さくなると予想されたが、接触角に大きな差が見られなかったことから、吸着密度は同じ程度であると推定される。

つぎに、Fig. 10 より後退接触角の結果を見てみると、それほど顕著に差はでなかった。しかしながら、吸着密度が完全に飽和したと思われる濃度 30 mM で形成した CA 膜の後退接触角を、吸着分子の炭素数 (Si も炭素とみなして) に対してプロットしてみると、Fig. 11 に示すように、分子鎖が長いほど後退接触角は高くなり、ぬれにくくなることが確認できた。これは、フッ化アルキル系の単分子膜でも、炭化水素系単分子膜と同様に、炭素数が 10 以上では、分子が立っているためと考えられる¹⁴⁾。

3.4 ガラス基板上に形成した単分子膜とテフロンとの静的接触角の比較

ガラス基板上に形成したフッ化アルキル化合物の単分子膜の水に対する静的接触角をテフロン (PTFE) の値と比較した¹⁵⁾。その値を Table 2 に示す。その結果、それぞれの単分子膜は、テフロンの接触角 (108°) と同等あるいはそれ以上の接触角を示し、ガラス基板にフッ化アル

Table 2 Static contact angles of fluoroalkyl compounds monolayers formed on the glass substrate.

	contact angle of water (degree)
FS 17 monolayer	112
MOL 40 monolayer	117
MOL 41 monolayer	117
Teflon ^{a)}	108

^{a)} ref. 15)

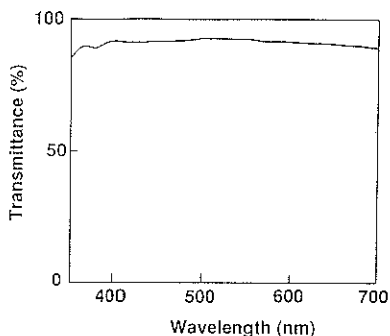


Fig. 12 Visible spectrum of a chemically adsorbed monolayer from FS 17 on a glass plate.

キル系単分子膜を形成するだけで、すぐれた撥水性を付与できることがわかる。

フッ化アルキル系単分子膜をガラス基板上に形成すると、表面にはトリフルオロメチル基 (CF_3) が並んだ状態になる。一方、テフロンの場合には、ジフルオロメチレン基 (CF_2) が表面に並んでいる。臨界表面張力の値は CF_3 が 6 dyne/cm で、 CF_2 が 18 dyne/cm である¹⁶⁾。その結果、フッ化アルキル系単分子膜は水に対して、高い接触角を示したものと考えられる。

3.5 化学吸着単分子膜の可視光域の吸収

Fig. 12 は、ガラス基板表面に FS 17 を 18 時間、化学吸着させて、単分子膜を形成した試料の可視スペクトルである。レファレンスは空気である。可視領域では吸収は見られなかった。単分子膜を形成する前の、ガラス基板のみの可視スペクトルと強度および形状はまったく同じであった。吸着試薬を MOL 40 および MOL 41 に変えても、可視スペクトルの強度と形状は吸着前後でまったく同じであった。このことから、ガラス基板表面にフッ化アルキル化合物の単分子膜を形成することにより、ガラス基板の透明性を損なうことなく、撥水処理できることが明らかとなった。

4. 結 語

以上をまとめてみると、つぎのようなことが明らかに

なった。

(1) ガラス基板をフッ化アルキルトリクロロシラン溶液で処理して形成したフッ化アルキル化合物の化学吸着単分子膜の水に対する静的および動的接触角は、吸着密度が高いほど大きくなる。

(2) 後退接触角の測定結果から、吸着分子が長いほどガラス基板はぬれにくくなる。

(3) ガラス基板に形成したフッ化アルキル化合物の化学吸着単分子膜はテフロンと同等あるいはそれ以上の撥水性を示す。

(4) フッ化アルキル化合物は可視領域に吸収がないので、ガラス基板上にフッ化アルキル化合物の化学吸着単分子膜を形成することにより、ガラス基板の透明性を損なうことなく撥水処理できる。

文 献

- 1) 吉田 博, 池野正行: 表面 **21**, 157 (1983).
- 2) E. Plueddemann: J. Adhesion Sci. Technol. **5**, 261 (1991).
- 3) J. Sagiv: J. Am. Chem. Soc. **102**, 92 (1980).
- 4) J. Sagiv: Isr. J. Chem. **18**, 339 (1979).
- 5) J. Sagiv: Isr. J. Chem. **18**, 346 (1979).
- 6) 小川一文: 化学 **47**, 384 (1992).
- 7) 合成に関しては、別の専門誌で発表する。
- 8) 渡辺信敬: 化学 **46**, 477 (1991).
- 9) 日本化学会編: “新実験化学講座 18, 界面とコロイド” (丸善, 1977) p. 97.
- 10) L. A. Spitze and D. O. Richards: J. Appl. Phys. **18**, 904 (1947).
- 11) 日本化学会編: “新実験化学講座 18, 界面とコロイド” (丸善, 1977) p. 84.
- 12) J. H. Scofield: J. Electron Spectrosc. **8**, 129 (1976).
- 13) N. L. Allinger: J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- 14) T. Ohtake, N. Mino and K. Ogawa: Langmuir **8**, 2082 (1992).
- 15) G. Navascues: Rep. Prog. **42**, 1131 (1979).
- 16) A. H. Ellison and W. A. Zisman: J. Phys. Chem. **58**, 260 (1954).