

イオン注入法によるガラス表面の撥水化

豊田中央研究所 多賀 康訓
大脇 健史



Hydrophobic Surface Treatment of Glass by Ion Implantation

Y. Taga and T. Ohwaki

Toyota Central Research and Development Laboratories

Abstract

Ion implantation was used to modify the hydrophobic properties of glass surfaces. The hydrophobicity of the glass surface was evaluated by contact angle measurements for water droplets as a function of ion implantation conditions. The results showed, irrespective of ion species, that the contact angle was influenced by the energy and dose of primary ions and atmospheric conditions. A maximum contact angle of 80° was obtained after ion implantation with an energy of 50-100 keV and a dose of 10^{15} - 10^{17} ions/cm², though the contact angle before ion implantation was around 10° - 20° for soda-lime glass. Characterization of hydrophobic glass surfaces thus prepared has been carried out by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS). Analyses revealed the formation of carbon-related bonds such as C-H and C-H₂ at the glass surface, which could be explained in terms of the interaction between primary ions and adsorbed species on the glass surface. In conclusion, hydrophobic glass surfaces were obtained by the formation of carbon-related bonds as a result of ion implantation.

1. はじめに

固体表面上に小さな水滴をのせると通常 Fig. 1 に示すように、液面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。Fig. 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又は撥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。

一方、ある固体の表面が例えば水にぬれるか否かは工業的に見て重要な問題である。従って固体

〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1
(株)豊田中央研究所デバイス部薄膜・表面研究室

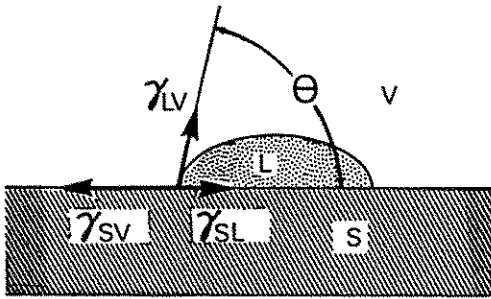


Fig. 1 Definition of contact angle and surface and interface forces.

表面の撥水化処理法に関する提案は無数に見られる^{1)~3)}。しかし、それらを全て網羅することは到底不可能であるのでここでは固体をソーダ石灰ガラスとしその水に対する撥水化処理法に限定し概説する。本稿ではとくにイオン注入法によるガラス表面の撥水化処理法³⁾を中心に無機薄膜形成による方法も若干混じえて最近の研究を紹介する。

2. ガラス表面と水滴との接触

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及び London の分散力）及び水素結合力に起因し大方 73 dyn/cm の表面張力となって現れる。一方、ガラスのような固態表面に対しては表面張力と言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。事実ケイ酸塩ガラス表面におけるシラノール基 (Si-OH) の形成やシリコン系のジメチルシロキサンによるメチル基 (Si-CH₃) の形成はよく知られている。

上述のようにガラス上の水滴が形成する接触角 θ は水がその表面張力により球状になろうとする力とガラスと水の分子との引き合う力 (van der Waals 力と水素結合力) との均衡の結果と言える。水の表面張力は 73 dyn/cm であることからガ

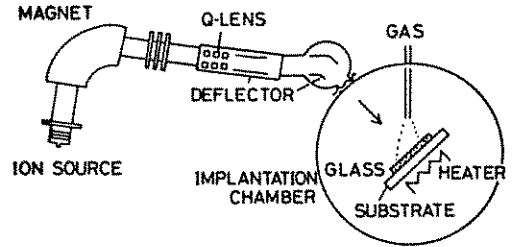


Fig. 2 Schematic diagram of ion implantation apparatus.

ラス表面を撥水化するには出来るだけ表面エネルギーを小さくする必要がある。ところがガラス表面は本来数百 dyn/cm 以上の表面エネルギーを有し親水性である。そこでその表面に例えばメチル基 (24 dyn/cm) やポリテトラフルオロエチレン系のテフロン (商品名) (18.5 dyn/cm) などを形成することにより撥水化が図られる。事実、通常 20 度前後の接触角を示すソーダ石灰ガラスも市販のシリコン系表面処理による撥水化により 90-95 度の接触角を示すようになる。

3. イオン注入法によるガラス表面の撥水化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⁴⁾⁵⁾をガラス表面の撥水化に適用した例を紹介する。

Fig. 2 は実験に用いた装置の概要を示す。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。この様にして得られた 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。

Fig. 3 及び Fig. 4 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 50 keV-100 keV で、又ドーズ量 1×10^{15} ions/cm²- 5×10^{16} ions/cm² で $\theta = 80-85$ 度が得られることが判る。つまりイオン注入法によるガラス表面の撥水化が可能であることが初て明らかになった。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^{6)~8)}が顕著で表面の吸

Table 1 Surface composition of glass surfaces before and after ion implantation.

No.	Implantation condition		Surface composition (at. %)			Contact angle for water (deg)
	(keV)	(ion/cm ²)	Si	O	C	
1	before implant.		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

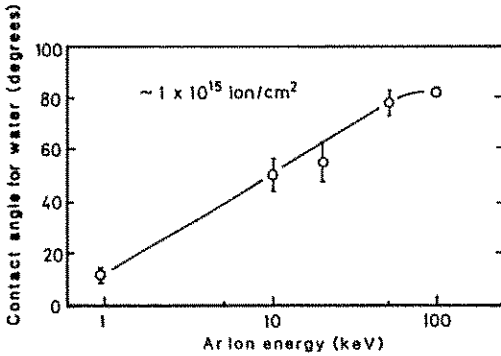


Fig. 3 Changes in hydrophobicity of glass surface as a function of Ar ion energy.

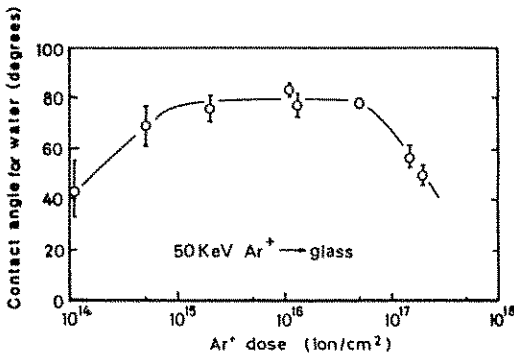


Fig. 4 Changes in hydrophobicity of glass surface as a function of Ar ion dose.

着層及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対結合 (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

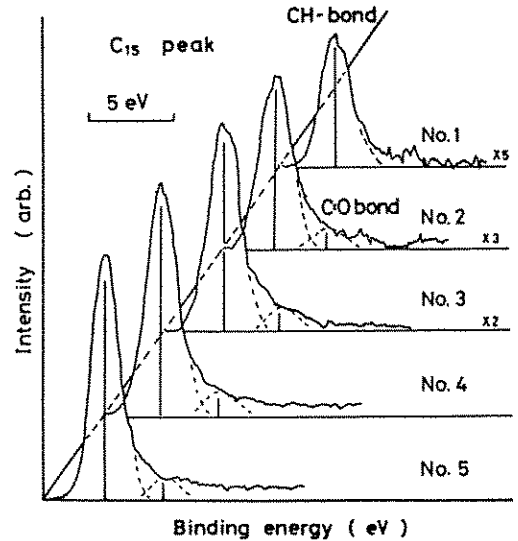


Fig. 5 Changes in C_{1s} XPS spectra of ion implanted glass surface in the samples (nos. 1-5) of Table 1.

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解・析出とそれらのガラス表面への反跳注入に費すものと考えられる。

イオン注入によるガラス表面の撥水化現象を明らかにする為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。Table 1 は表面組成分析結果を又 Fig. 5 は C_{1s} の XPS スペクトルを示す。Table 1 から注入エネルギー及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わかる。またC_{1s} スペクトルの変化から撥水化ガラスの表面はC-, CH-, CH₂-等の hidrocarbon基と若干のC=O結合から成ることが判る。ちなみにこれらの hidrocarbon基の表面エネルギーは24-35 dyn/cmと小さく表面の撥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撥水化ガラス表面はすぐれた耐環境性(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等がイオン注入前後で全く変化が無いことは当然である。表面に最も敏感な撥水化処理層が上述の如くすぐれた耐環境性を示す理由は、ガラス表面に植え付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・析出が有ることがガラス表面の撥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⁹⁾をも見出している。

4. 撥水性を示す表面のHREELS分析

最近、著者らは無機酸化物薄膜の一部に著しい

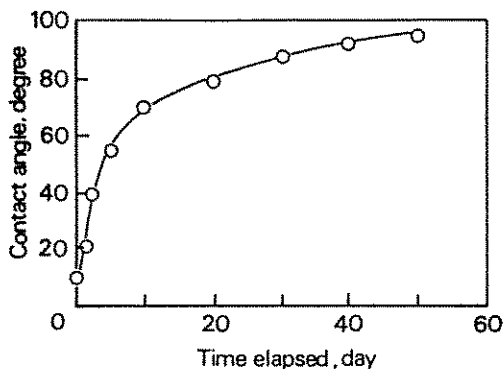


Fig. 6 Changes in contact angle of water droplet on Y₂O₃ films as a function of time elapsed.

撥水性を示す物質が存在することを初めて見出した。イオン注入によるガラス表面の撥水化には直接関係しないかも知れないが、ごく最近の情報として又表面撥水化現象としての共通点が存在することからその概要を紹介する。

撥水性を示す酸化物の例としてY₂O₃薄膜についての結果^{10),11)}を示す。Fig. 6はスパッタ法により作製されたY₂O₃膜の水に対する接触角θ(度)の経時変化を示す。成膜直後は当然の如く親水性を示すが、時間が経つにつれ撥水化し最終的には接触角95度-100度の撥水性を示すようになった。Y₂O₃膜が撥水性を示すと言う報告は過去に全くなく新しい知見である。また、加湿雰囲気中での処理により成膜直後のY₂O₃膜は短時間で撥水化し、95度以上の接触角を呈することも明らかになった。

撥水化したY₂O₃膜表面を高分解能電子エネルギー損失分光法(High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS)により調べた結果をFig. 7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1050cm⁻¹, 1500cm⁻¹, 2960cm⁻¹, 及び3600cm⁻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

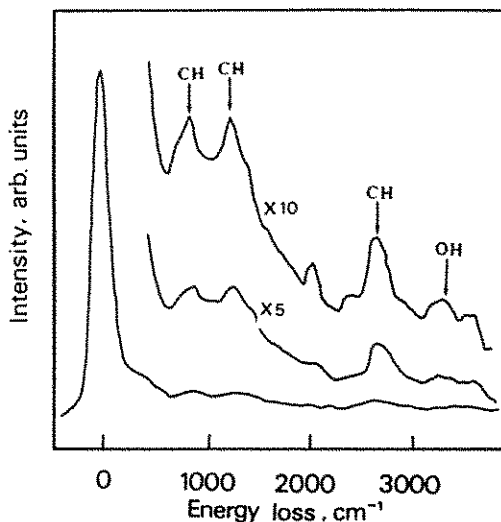


Fig. 7 HREELS spectra obtained from hydrophobic Y₂O₃ films.

動 (1050, 1500), CH 伸縮振動 (2960) 及び OH 伸縮振動 (3600) に同定される。つまり、撥水化した Y_2O_3 膜上は主として hidrocarbon 基に覆われていることが Fig. 5 に示す XPS スペクトルより更に明確に分離同定された。

基板こそソーダ石灰ガラスと Y_2O_3 薄膜とは異なるものの、その表面撥水化現象には共通するものが有る。つまり両者とも表面の過剰エネルギーの緩和過程で主として hidrocarbon 基の生成物が析出し撥水性を呈することが明らかになった。

5. おわりに

“材料表面の撥水化処理”と言う言葉は我々に“工業的実学の典型”として印象を与えて来た。事実、現場ではあらゆる場面で経験を踏まえた know-how による対応が日々とられている。しかしここに示したように、固体表面の撥水化をその表面エネルギーの観点から徹視的に見直すならば従来とは異なった視点からの新しい手法が可能となる。およそ表面科学とはほとんど遠い条件下で実は高度の表面現象が生じ解析され、さらにそれが実学へと応用されつつあることに注目したい。

参考文献

- 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. A8, 2173(1990).
- 4) R. S. Ohl, Bell System Tech. J. 31, 104 (1952).
- 5) 伊藤純次, 鶴島稔夫, 谷田和雄, 大泊巖, イオンインプランテーション, 昭晃堂, 1976.
- 6) Y. Taga, Secondary Ion Mass Spectrometry, edited by A. Benninghoven, R. J. Colton, D. S. Simons and H. W. Werner (Springer, Berlin, 1986), P. 32.
- 7) G. K. Wehner and D. J. Hajicek, J. Appl. Phys. 42, 1145(1971).
- 8) P. Sigmund, Phys. Rev. 84, 383(1969).
- 9) T. Ohwaki and Y. Taga, to be published.
- 10) T. Ohwaki and Y. Taga, to be published.
- 11) Y. Taga, Appl. Optics, in press.

[筆 著 紹 介]

多賀 康訓 (たが やすのり)

昭和45年 名古屋工業大学計測工学科修士課程修了
同 年 (株) 豊田中央研究所入社
現 在 主席研究員, 工学博士
デバイス部次長兼薄膜表面研究室室長

大脇 健史 (おおわき たけし)

昭和56年 名古屋大学工学部工学研究科修士課程(結晶材料工学) 修了
同 年 (株) 豊田中央研究所入社
現 在 研究員, デバイス部薄膜・表面研究室
表面界面物性グループ グループリーダー