

階層性ナノ多孔層ガラス ～ガラス表面への傾斜多孔構造の形成～

東京都市大学 理工学部

藤間 卓也, 伊藤 匠

Hierarchical Nanoporous Layer Glass ~The formation of a graded porous structure on silicate glass~

Fujima Takuya, Takumi Ito

Department of Mechanical Engineering, Tokyo City University

1. はじめに

レンズやフィルターなどを組み合わせた複雑な光学系では、ガラス表面での反射光が透過する光量の減少や多重反射の映り込み(ゴースト)を引き起こす。この防止に異なる屈折率の蒸着膜を用いた反射防止 (AR) コーティングや、モスアイ構造を模したフィルム、ゾルーゲル法を用いた三次元的な構造が提案、利用されてきた^{1,2)}。また、昨今はガラス基板上に酸化インジウムスズ (ITO) などを組み合わせたタッチディスプレイ³⁾ が広く普及し、ガラスには反射防止以外にも防汚性などの新たな付加価値が求められる。本項で紹介する階層性ナノ多孔層ガラスは、AR 性や長期間持続可能な超親水性 (およびそれに基づく防汚性・防曇性) などを発現す

るナノ構造を簡便な表面処理によって形成したガラスである。

2. 階層性ナノ多孔層ガラス

階層性ナノ多孔層 (HNL: hierarchical nanoporous layer) は、スポンジのように3次元的に連続した多孔構造が、その孔径をガラス表面から内部に向かって漸減することを特徴とする多孔質層である。製法はガラスを炭酸水素ナトリウム等のアルカリ水溶液中にて加熱するのみの一工程処理である。基材となるガラスはケイ酸塩ガラスを用いることが可能であり、ソーダ石灰ガラスやホウケイ酸塩ガラスなどの表面に HNL を形成した例が報告されている^{4,5)}。また、HNL は溶液に接している全ての面に形成される。

ガラス表面に形成した HNL の形態は不規則に連続した無数の網目構造が3次元的に繋がったスポンジ状の構造である (図 1a)。その断面 (図 1b) からは、ガラス最表面では数十 nm 程度の孔径が、構造形成が進行していない母材と

〒158-8557

東京都世田谷区玉堤 1-28-1

東京都市大学 理工学部機械工学科

TEL 03-5707-0104

E-mail: tfujima@tcu.ac.jp

の界面に向かって数 nm 以下へと徐々に減少していることがわかる。図 1b に示した HNL の膜厚は数百 nm 程度であるが、これは形成処理の温度や時間によって変化することが明らかになっている⁴⁾。

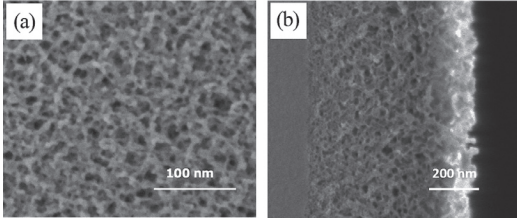


図 1 HNL ガラス (a) 表面 および (b) 断面の SEM 像

この階層的なナノ多孔構造は巨視的な機能として、光に対する強い反射抑制効果 (図 2) をガラスに付与する。HNL はモスアイ構造と同様のメカニズムで反射を抑制するが、これらは形状的な差異がありながらも母材表面において空間を占有する体積を徐々に減少させることで実効的な屈折率を連続的に変化させる。そのため図 2 に示すような広い波長域に渡って反射を抑制し、高い透過率を実現するガラス材料となる。

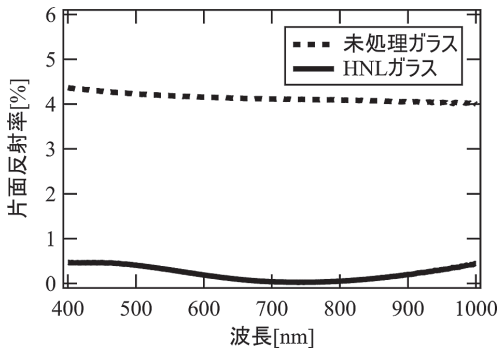


図 2 未処理ガラスと HNL ガラスの片面反射率スペクトル

また、この構造は見かけ上の表面積に対して実効的な表面積 (内部表面積) が極めて大きいことから、表面自由エネルギーを幾何学的に拡大させることとなり、超親水性を示す (図 3)。そのため、空気中の炭化水素などの汚染には強く影響されず、長期にわたって超親水性を持続できると考えられる。

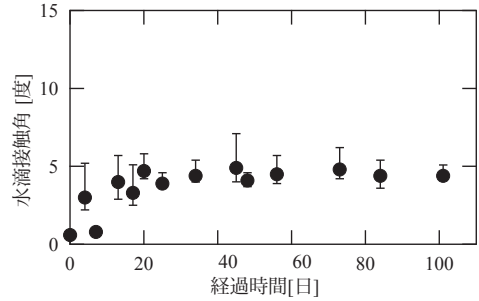


図 3 室内に静置した HNL ガラスの接触角。接触角は水滴のぬれ広がり面積から算出

3. 形成過程

階層性ナノ多孔層は炭酸水素ナトリウム等のアルカリ水溶液中で形成されるが、この原理には未解明な点が多い。過去の研究ではホウケイ酸塩ガラス表面での変化が報告されている⁵⁾。HNL 形成処理時間の増加に伴う試料最表面における組成の変化 (図 4) より、構造の形成に伴ってアルカリやホウ素が溶出し、多孔質の組成がケイ素と酸素のみになっていくことが示された。また、長時間処理条件では O/Si の比率は 2 に近く、非架橋酸素⁶⁾ は少ないことが推測される。これにより、HNL の化学的安定性は、高温のアルカリ水溶液に浸漬して形成することも含めて考えると、十分に高いことが期待できる。

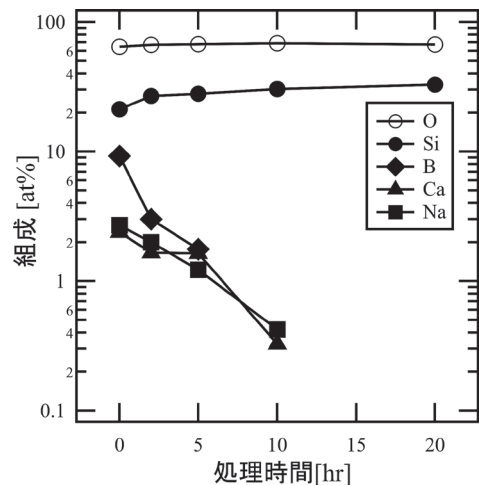


図 4 XPS による、HNL ガラス表面における化学組成の HNL 形成処理時間依存性

4. 応用

一般に超親水性材料は表面自由エネルギーが高く、水や油との親和性が良い一方で表面に汚れを吸着しやすく、機能性の維持が難しい。HNLは、紫外線照射などのメンテナンス⁷⁾を必要とせずに超親水を長期間維持できるだけでなく、エッチングによって形成された母材と一体の機能化層であるため、実用環境における耐久性が期待できる。

HNLを形成したガラス表面に指紋を付着させた際の挙動は特徴的である。一般的なガラス表面に付着した指紋は、拭き取りなどの洗浄を行わない限り鮮明に残るが、HNL上では10分程度で不鮮明化が進み(図5)、最終的には視認が難しいまでになる。これは、指紋に含まれる油脂成分がHNLの深部で面内方向へ広がる、毛細管力による輸送現象であることが示されている⁸⁾。

また、HNLの多孔空間は物質充填にも用いることが可能である。現在、透明導電膜に利用されている酸化インジウムスズ(ITO)はコストや屈曲性に課題があり、代替材料として導電性高分子が注目されている^{9,10)}。その1つであるポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)は導電性と化学的安定性に優れるが、成膜性を得るために絶縁性であるポリエチレンスルホン酸(PSS)を複合化するため導電性を損ねている。そこでHNL内部にPEDOTを充填することで膜としての保持を可能とすればPSSを不要とすることができる。我々の研究では、PEDOTのモノマーをHNL内に充填した後、重合することにより高透明性(透過率85%以上)かつ実用的な面積抵抗率($500 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 以下)のPSSフリーのPEDOT膜を実現した(図6)¹¹⁾。

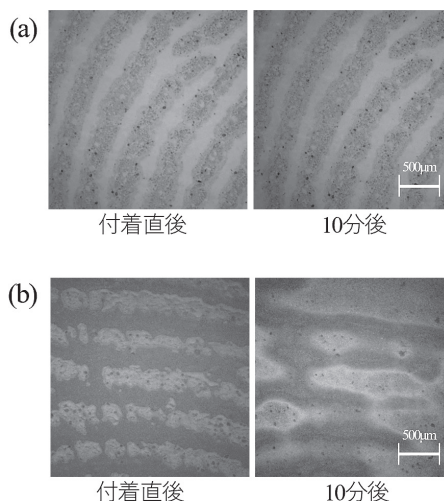


図5 (a) 未処理ガラスと(b) HNLガラスに指紋を付着させた直後と10分後の光学顕微鏡画像

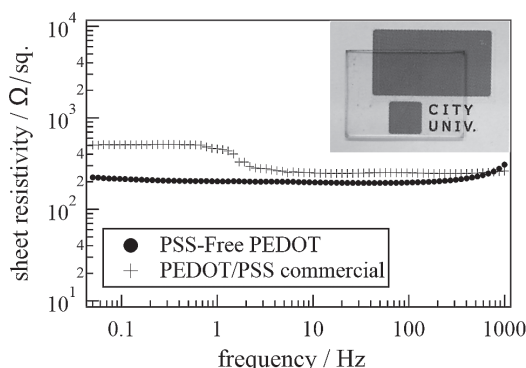


図6 HNLへの充填によるPSSフリーPEDOT材料の外観写真(右上)および面積抵抗率スペクトル

5. おわりに

本稿では、ガラスの機能性を向上させる新しいアプローチとして階層性ナノ多孔層ガラスを紹介した。形成処理も簡便な一工程であり、強い光反射防止(AR)性と長寿命超親水性(防汚性、防曇性)を両立することから、幅広い分野での利用が期待できる。

引用文献リスト

1. P. B. Clapham, M. C. Hutley, *Nature*, 244, 281-282 (1973).
2. D. Chen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 68, 313-336 (2001).
3. C. G. Granqvist, A. Hultåker, *Thin Solid Films*, 411, 1-5 (2002).
4. T. Fujima *et al.*, *Langmuir*, 30, 14494-14497 (2014)
5. T. Ito *et al.*, *Materials*, 13, 1817 (2020)
6. B.H.W.S de Jong *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 45, 1291-1308 (1981)
7. R. Wang *et al.*, *Nature*, 388, 431-432 (1997)
8. E. Tabata *et al.*, *Coatings*, 9, 653 (2019)
9. H. Shirakawa *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578-580 (1977)
10. T. Takano *et al.*, *Macromolecules*, 45(9), 3859-3865 (2012)
11. T. Fujima *et al.*, *Macromol. Mater. Eng.*, 303(9), 1800183 (2018)