

ゾルーゲル法によるフッ素含有薄膜の作製とその撥水性

セントラル硝子(株) 硝子研究所

* 大阪府立大学工学部 機能物質科学科

湯浅 章・稲葉 博司・忠永 清治*
辰巳砂 昌弘*・南 努*

Preparation and Water Repellency of Fluorine-Containing Coatings on Glass Substrates by the Sol-Gel Method

Akira Yuasa · Hiroshi Inaba · Kiyoharu Tadanaga*
Masahiro Tatsumisago* · Tsutomu Minami*

Glass Research Center, Central Glass Co., Ltd.

**)Department of Applied Materials Science,
Osaka Prefecture University*

Abstract

Water-repellent SiO₂ coating films on glass substrates were prepared from the heptadecafluorodecyl-trimethoxysilanes(FMS) and the porous SiO₂ films; the porous films were prepared by the so-called sol-gel method starting from TEOS containing polyethylene glycol. The films with heating at 460°C showed high contact angles larger than 100° for water.

The content of water in sols was found to affect the contact angles of the coating films obtained. In the IR spectra of the coating films the absorption peaks due to the C-F bonds were observed for the films with high contact angles, while these peaks were not observed for the films with low contact angles. The contact angles were also closely related to the amount of SiOH groups and the porosity of the porous SiO₂ films. From these results the high contact angles of the coating films are concluded to result from the FMS remaining in the films due to the reaction of Si-OH with FMS embedded in the pores of the films.

1. はじめに

近年、環境や安全に対する意識が高まってきており、自動車部品についても快適性や安全性の向上が強く要求されている。その一例として、

雨中で自動車を運転するときに視界を確保し、安全性を向上させるための自動車ガラス用撥水剤があり、カー用品店などで販売され、その利便性の良さから売れ行きも伸びている。板ガラスメーカーも撥水性能の高い自動車用ガラスの開発に取り組んでおり、実用的な段階にまで達

している¹⁾。

撥水性を示す材料としてシリコン樹脂、フッ素樹脂、フルオロアルキルシラン (FAS) などがある。これらの中でFASは高い可視光透過率を示し、ガラスや金属への撥水性薄膜のコーティング材料として用いられている^{2, 3)}。しかし、FASは400℃以上に加熱されると蒸発し、撥水性が著しく低下する²⁾。

我々は、ゾルーゲル法でガラス基板上に多孔性SiO₂膜を形成し、その上にFASを塗布して作製した撥水膜が、460℃の熱処理後においても100°以上の高い接触角を示すことを見いだした⁴⁾。

ここではゾルーゲル法を応用したガラス表面へのフッ素含有SiO₂撥水膜のコーティング方法、およびコーティング用ゾル溶液中の水分量と得られた撥水膜の撥水性との関係について述べる。

2. 実 験

2.1 コーティング用ゾル溶液の調製

Si(OC₂H₅)₄ (TEOS) とエタノールをモル比で1:10の割合で混合した溶液にpH2のHCl水溶液を所定量加え、密封容器中で2時間攪拌した。そのうち、平均分子量600のポリエチレングリコール (PEG) を10wt%加え、さらに4時間攪拌し、コーティング用ゾル溶液とした。

2.2 撥水膜の作製プロセス

超音波洗浄したスライドガラスを上記のコーティング用ゾル溶液中に浸漬し、0.4mm s⁻¹の速度で引き上げ、ゲル薄膜を形成した。この膜を250℃で10分間加熱処理し、多孔性SiO₂膜を形成した。この膜の上に、FASの一種であるヘ

プタデカフルオロデシルトリメトキシシラン (FMS) を部分的に加水分解させたメタノール溶液を塗布した。200℃で乾燥したのち、420 ~ 480℃で熱処理して撥水膜を形成させた。

2.3 撥水膜の評価

得られた撥水膜上に20μlの純水を滴下し、エルマ製接触角計で水に対する接触角を測定した。多孔性SiO₂膜、および撥水膜の赤外吸収ス

ペクトル (IRスペクトル) をPERKIN ELMAR製FT-IR1650で測定した。IRスペクトルの測定には、シリコンウェハー上に多孔性SiO₂膜、および撥水膜を形成した試料を用いた。島津製分光光度計UV-240で多孔性SiO₂膜の透過率を測定し、その干渉点の値から多孔性SiO₂膜の屈折率を求めた⁵⁾。

3. 結果と考察

3.1 SiO₂膜の多孔性の効果

ガラス上に直接FMSを塗布して得られた撥水膜 (撥水膜I)、PEGを添加せずにゾルーゲル法で形成したSiO₂膜にFMSを塗布して得られた撥水膜 (撥水膜II)、およびPEGを添加して形成した多孔性SiO₂膜にFMSを塗布して得られた撥水膜 (撥水膜III) の、それぞれについて求めた接触角と熱処理温度の関係を図1に示す。

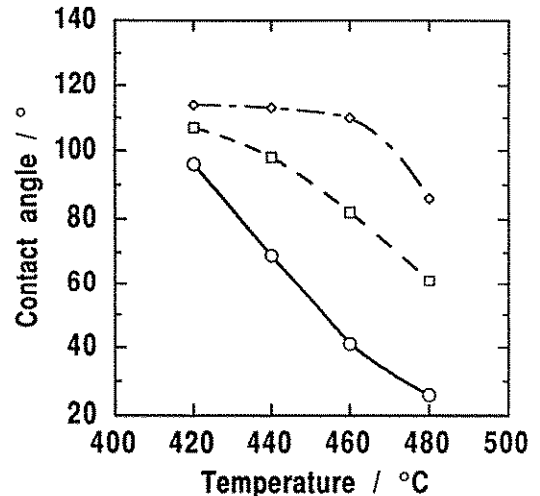


Fig. 1 Relation between the contact angle for water and the heating temperature of water-repellent coatings.

- : FMS is coated directly onto glass substrate (coating I)
- : FMS is coated onto SiO₂ film without PEG (coating II)
- △ : FMS is coated onto SiO₂ film derived from SiO₂ sols containing PEG (coating III)

撥水膜Ⅰの接触角は420℃の熱処理ですでに100°以下となり、熱処理温度をさらに高くすると接触角は著しく低下した。一方、撥水膜Ⅱは420℃の熱処理でも100°以上の接触角を示した。熱処理温度をさらに高くすると、撥水膜Ⅰと同様に、熱処理温度の上昇に伴い接触角は低下したが、いずれの熱処理温度においても撥水膜Ⅰに比べて高い接触角を示した。撥水膜Ⅲは撥水膜Ⅱよりもさらに高い接触角を示し、460℃の熱処理でも100°以上の接触角を保持した。

これらの結果から、ガラス基板上に多孔性のSiO₂膜を形成し、その上にFMSを塗布した撥水膜は、熱処理後においても高い接触角を示すことがわかった。

3.2 コーティング用ゾル溶液中の水分量の撥水性に及ぼす影響

撥水膜Ⅲについて、各熱処理温度における接触角とゾル中の水分量の関係を図2に示す。

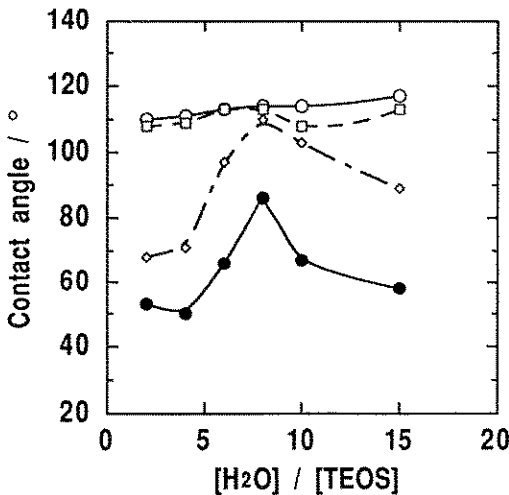


Fig. 2 Relation between the contact angle for water of water-repellent films (coating III) and the amount of water content in sols containing PEG.

- : heated at 420°C
- : heated at 440°C
- ◇ : heated at 460°C
- : heated at 480°C

420℃で熱処理した場合、ゾル中の水分量の増加に伴い、接触角は若干高くなる傾向を示した。一方、440℃以上で熱処理した場合、TEOSに対するH₂Oのモル比(r)の値が8以下では水分量の増加に伴い接触角は高くなるのに対し、r>8では水分量が増加すると接触角は逆に低下し、r=8のときに接触角は極大値を示した。

熱処理温度が460℃でr=2および8の場合の、撥水膜ⅢのIRスペクトルを図3に示す。接触角の値が高いr=8の撥水膜Ⅲでは、1150cm⁻¹および1200cm⁻¹にc-f伸縮振動に帰属される吸収ピーク⁶⁾が認められた。一方、接触角の値が低いr=2の撥水膜Ⅲでは、これらのピークは認められなかった。従って、440℃以上で熱処理した撥水膜Ⅲにおいて、熱処理後の接触角がゾル中の水分量によって異なるのは、形成されたSiO₂膜中に残存するFMSの量が異なるためであることがわかった。

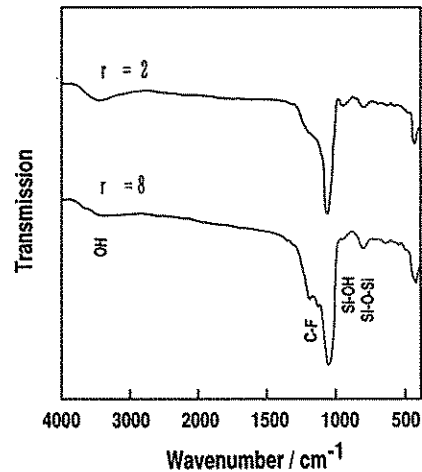


Fig. 3 IR spectra for the water-repellent films (coating III) heated at 460°C, where the mole ratios of H₂O to TEOS (r)=2 and 8.

多孔性SiO₂膜の屈折率とゾル中の水分量の関係を図4に示す。多孔性SiO₂膜の屈折率はr=8で極小値を示した。これは、440℃以上で熱処理したときに見られたゾル中の水分量に対す

る接触角の関係とよく似た挙動である。 $r < 8$ で水分量の増加に伴い多孔性SiO₂膜の屈折率が低下するのは、水分量の増加によりTEOSの加水分解、縮重合が進行し、膜のポロシティーが高くなるためと考えられる。

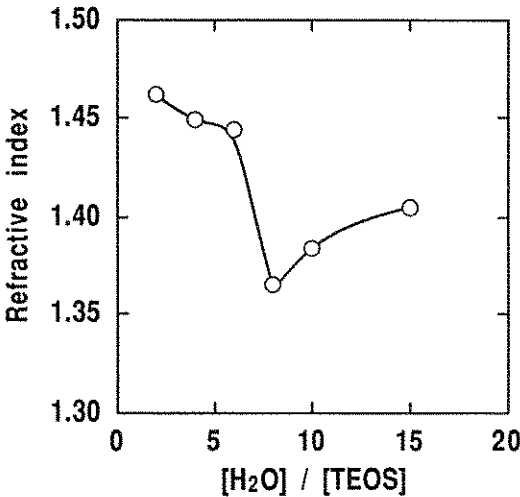


Fig. 4 Relation between the refractive index of porous SiO₂ films and the mole ratio of H₂O to TEOS in the coating sols containing PEG.

PEGを添加した溶液から形成された多孔性SiO₂膜では、細孔中にH₂Oがはいり込み、PEGを添加しないで作製したものに比べて、膜の屈折率は高くなることが知られている⁷⁾。従って、 $r > 8$ で水分量の増加に伴い多孔性SiO₂膜の屈折率が高くなるのは、加水分解で消費されない過剰のH₂Oが多孔性SiO₂膜中の細孔に取り込まれるためと考えられる。

多孔性SiO₂膜のIRスペクトルには、Si-OH伸縮振動に基づく吸収ピークが950cm⁻¹に認められる。この吸収ピーク強度とゾル中の水分量の関係を図5に示す。ここで示したSi-OHのピーク強度は、800cm⁻¹に認められるSi-O-Si伸縮振動の吸収ピーク強度で規格化したものである。水分量の増加に伴いSi-OHの吸収ピーク強度は強くなっており、多孔性SiO₂膜のSiOH基の

量が増加することがわかる。

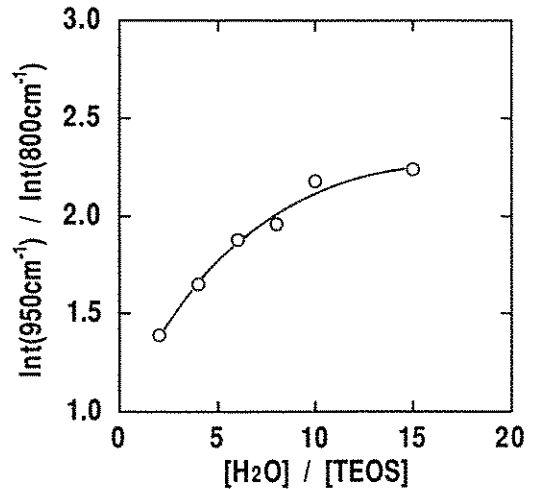


Fig. 5 Relation between the absorption peak intensity of Si-OH bonds at 950cm⁻¹ in porous SiO₂ films and the mole ratio of H₂O to TEOS in the coating sols containing PEG.

The intensity was normalized by the intensity of the absorption due to the Si-O-Si bonds at 800cm⁻¹.

これらの結果から、ゾル中の水分量により撥水膜Ⅲの接触角が変化する理由は次のように推察される。

- ① 440℃の熱処理では、ゾル中の水分量の増加に伴い、FMSの結合サイトとなる多孔性SiO₂膜のSiOH基の量が増加する⁸⁾。そのため熱処理後の膜中に残存するFMSの量が多くなり、接触角が高くなる。
- ② 440℃以上の熱処理では、 $r < 8$ では水分量の増加に伴い多孔性SiO₂膜中のSiOH基の量が増えるとともに、SiO₂膜のポロシティーが高くなる。そのため、より多くのFMSが細孔中に取り込まれ、熱処理後に残存するFMSの量が増えて高い接触角を示す。
- ③ $r > 8$ では、加水分解で消費されなかったH₂Oが細孔にはいり込むため、FMSが細孔

中に取り込まれなくなる。そのため、熱処理後に残存するFMSの量が少なくなり接触角が低下する。

4. まとめ

PEGを含むシリカゾルを用いてガラス基板上に多孔性SiO₂膜を形成し、その上にFMSを塗布して460°Cで熱処理することによって、100°以上の接触角を示す優れた撥水膜が得られた。

この撥水膜の接触角の値はゾル中の水分量に依存した。これは多孔性SiO₂膜のポロシティーがゾル中の水分量により変化し、膜の細孔に取り込まれて熱処理後に残存するFMSの量が変化するためと考えられる。

自動車用撥水ガラスにおいては、接触角を高くするばかりではなく、その耐久性の向上も重要な課題である。これらが早急に解決され、安全性に優れた高性能の撥水ガラスが実用化されることを期待する。

5. 参考文献

- 1) 湯浅 章：セラミックス、29 (1994) 533
- 2) 土谷敏夫、井ノ口郷平：表面科学、14 (1993) 540
- 3) K. Izumi, H. Tanaka, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge and T. Minami : J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 344
- 4) 湯浅 章、稲葉博司、忠永清治、辰巳砂昌弘、南 努：第35回ガラスおよびフォトンクス材料討論会要旨集、pp37 (1994)
- 5) 尾山卓司：セラミックス、25 (1990) 548
- 6) 石川延男、小林義郎：フッ素の化合物—その化学と応用、講談社 (1979) pp13
- 7) 松田厚範、松野好生、片山真也、角俊雄、峠登、南努：J. Ceram. Soc. Japan, 102 (1994) 330
- 8) 林泰夫、米田貴重、松本潔：J. Ceram. Soc. Japan, 102 (1994) 206