

令和元年6月10日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14810

研究課題名(和文) 酸素欠陥を利用するガラスコーティング層の濡れ性のチューニングと機能化設計

研究課題名(英文) Controlling wettability of glass films by utilizing oxygen defects and functionalized design

研究代表者

前田 浩孝 (Maeda, Hirotaka)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20431538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではガラスの濡れ性を制御する方法として、ガラス構造内に欠陥を導入することを試みた。シリカを主成分とする異なる化学組成のガラスをターゲットに用いて、高周波マグネトロンスパッタ法により、ガラス薄膜を作製した。分光分析から、ターゲットガラスの化学組成によらず、ガラス薄膜のシリカ構造中に酸素欠陥が形成すること、表面水酸基が増大することを明らかにした。また、ターゲットに用いたガラスと比較して、ガラス薄膜は親水性が向上したことから、酸素欠陥が濡れ性に影響を及ぼすことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

材料の濡れ性を制御することができれば、防汚特性の発現など様々な面で応用展開が可能となる。これまで化学組成や表面構造を変えることにより、ガラスの濡れ性制御が試みられてきた。ガラスの高い透光性を維持したまま、超親水化を発現する機能性表面として、ガラス薄膜中に酸素欠陥を導入する材料設計を新たに提案するに至った。

研究成果の概要(英文)：The glass films were prepared by a radio-frequency magnetron sputtering to clarify the influence of the chemical compositions of the silica-based glasses as the target on their structural defects and wettabilities. It was clear from spectroscopic analysis results that oxygen defects form in the silica units of the glass films and the number of hydroxyl groups, such as Si-OH, increases on their surface, regardless of the chemical compositions of the target glass. The glass films had higher hydrophilic properties than the target glasses. The introduction of oxygen defects into the silica structure of the glass films plays an important role in controlling their wettabilities.

研究分野：固体材料化学

キーワード：濡れ性 ガラス 酸素欠陥 スパッタ法

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ガラスは高い透光性を持つため、濡れ性を制御できるガラス薄膜が作製できれば、クリーンエネルギーに代表される太陽光発電の防汚用表面処理などの応用展開において、重要な役割を担うことが期待できる。これまでに、金属酸化物を用いた水の濡れ性メカニズムやそのチューニングに関する研究は多くの研究が行われている^①。しかし、ガラス表面における濡れ性の制御は、未解決な部分が多く存在する。新しい機能性表面設計を考える上で、透光性を維持したまま、ガラスの濡れ性を制御する新しい手法は検討すべき課題である。

2. 研究の目的

これまでに、ガラスの化学組成や表面構造の違いによる濡れ性への影響は調査されてきた。本研究ではガラス薄膜の濡れ性を制御することを目的とし、構造内に酸素欠陥を導入する材料設計を考える。ガラス薄膜の作製手法としてスパッタ法に着目する。ターゲットとして用いるガラス構造の結合強度を制御因子とし、ガラス薄膜構造内への酸素欠陥の形成やその濡れ性への影響を調査することで、ガラスの濡れ性制御に関する新しい設計指針を探索する。

3. 研究の方法

ガラス薄膜中に酸素欠陥を導入する手法として、文献調査から高周波マグネトロンスパッタ法を採用した。スパッタ条件として、Ar ガスを用い、ガス圧 3 Pa、出力を 30 W、堆積時間を 36 時間とした。ガラス組成として、 100SiO_2 、 70SiO_2 - $30\text{Na}_2\text{O}$ 、 70SiO_2 - $15\text{Na}_2\text{O}$ - 15CaO 、 45SiO_2 - $40\text{B}_2\text{O}_3$ - $15\text{Na}_2\text{O}$ を用いた。 SiO_2 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 B_2O_3 を出発原料とした熔融法により、それぞれのガラスを作製し、ボールミルにより粉砕した。粉末の一軸加压成型により得られた圧粉体をターゲットとし、基板に石英ガラス、金属チタンを用いてスパッタ法を行った。 100SiO_2 ガラスのみ市販の石英ガラス板をターゲットとして用いた。

作製した試料の水に対する濡れ性を、接触角により評価した。試料中の欠陥の状態について、電子スピン共鳴法 (ESR) により分析した。試料の結晶相の同定を X 線回折法 (XRD)、試料表面の化学結合状態を X 線光電子分光法 (XPS)、試料の表面粗さを原子間力顕微鏡 (AFM) により評価した。

4. 研究成果

(1) ターゲットに用いるガラスの結合強度を変えるため、ガラス構造のネットワークコネクティビティに作用する網目修飾酸化物をシリカガラスに添加し、ガラス薄膜の構造や濡れ性に及ぼす影響を調査した。ここでは、網目修飾酸化物として、 Na_2O と CaO を選定し、 100SiO_2 、 70SiO_2 - $30\text{Na}_2\text{O}$ 、 70SiO_2 - $15\text{Na}_2\text{O}$ - 15CaO ガラスをターゲットに用い、スパッタ法により作製したガラス薄膜について成果を述べる。

XRD 分析の結果から、いずれのガラス組成においても、ガラス薄膜中には結晶に由来するピークは見られないことから、スパッタ法により結晶化は生じないことが考えられる。石英ガラス基板上に作製したガラス薄膜は、高い透光性を持つ (図 1)。 100SiO_2 、 70SiO_2 - $30\text{Na}_2\text{O}$ 、 70SiO_2 - $15\text{Na}_2\text{O}$ - 15CaO ガラスをターゲットに用いたガラス薄膜の表面粗さは、それぞれ 17.2、21.1、20.8 nm であったことから、ターゲットに用いたガラスの化学組成の違いによる、ガラス薄膜の表面粗さへの影響はほとんどないものと想定される。

ターゲットに用いたガラスの ESR スペクトルにおいて、シグナルは見られなかった。一方、ガラス薄膜では、組成にかかわらず 322~323 mT において、シリカ構造の E' センターに由来するシグナルが見られた (図 2)。それぞれのガラス薄膜の厚みが異なることが想定されるため、シグナル強度の違いによる欠陥形成量の違いは比較できないが、ターゲットに用いたガラスへの網目修飾酸化物の種類によらず、ガラス薄膜中のシリカ構造に欠陥が形成されることが示唆された。

XPS 分析において、 100SiO_2 ガラスでは、水との相互作用に関連する化学種として Si-OH 基に由来するピークが見られたが、 100SiO_2 ガラスを用いて作製したガラス薄膜では、Si-OH 基に加え、配位した水分子に由来するピークが新たに見られるのが特徴である。一方、 70SiO_2 - $30\text{Na}_2\text{O}$ 、 70SiO_2 - $15\text{Na}_2\text{O}$ - 15CaO ガラスを用いて作製したガラス薄膜において、 70SiO_2 -

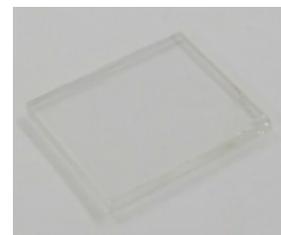


図 1. ターゲットに 70SiO_2 - $15\text{Na}_2\text{O}$ - 15CaO ガラスを用いて作製したガラス薄膜の外観

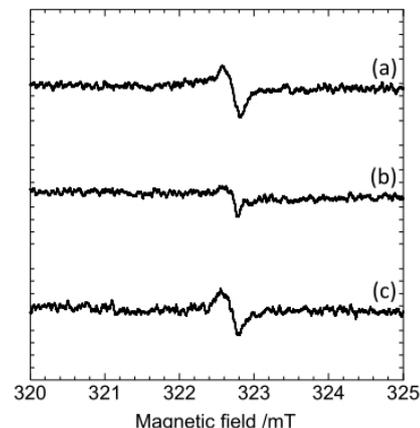


図 2. ターゲットに 100SiO_2 (a)、 70SiO_2 - $30\text{Na}_2\text{O}$ (b)、 70SiO_2 - $15\text{Na}_2\text{O}$ - 15CaO (c) ガラスを用いて作製したガラス薄膜の ESR スペクトル

30Na₂O, 70SiO₂-15Na₂O-15CaO ガラスでは見られない OH 基に由来するピークが新たに見られた。TiO₂ のような酸化物表面において、酸素欠陥サイトに水分子が解離吸着することが報告されている²⁾。これらのことから、ガラス薄膜中の酸素欠陥を利用し、表面 OH 基が形成することが想定される。

100SiO₂, 70SiO₂-30Na₂O, 70SiO₂-15Na₂O-15CaO ガラスを用いて作製したガラス薄膜の水の接触角は、それぞれ 5.3 ± 0.1, 6.4 ± 0.7, 7.0 ± 0.1° であった。一方、ターゲットに用いた 100SiO₂, 70SiO₂-30Na₂O, 70SiO₂-15Na₂O-15CaO ガラスの水の接触角は 12.4 ± 0.2, 8.9 ± 1.4, 12.7 ± 1.4° であった。ターゲットに用いたガラスの化学組成によらず、ガラス薄膜化により親水性が向上した。表面粗さは濡れ性に大きく作用することが知られている³⁾が、ガラス薄膜においてはほぼ同じ値を示したことから、ガラス薄膜において増大する表面水酸基が親水性の向上に寄与すると考えられる。水滴が試料に接触後の時間変化におけるガラス薄膜の接触角変化を調査した結果の一例を図 3 に示す。ターゲットガラスの接触角は時間経過後もほぼ同じ値を示すが、ガラス薄膜の接触角は時間経過とともに徐々に小さくなり、超親水化領域まで達した。ガラス薄膜中の酸素欠陥や表面水酸基の存在による表面組成の不均質化が、水滴の挙動変化を引き起こしたと推測される。

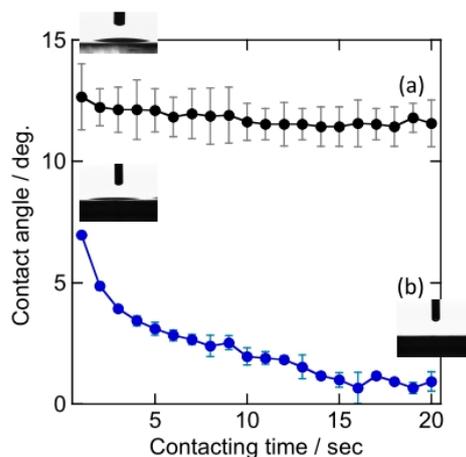


図 3. 70SiO₂-30Na₂O ガラス (a) と同組成ガラスを用いて作製したガラス薄膜 (b) の接触角の時間依存性

(2) 材料の濡れ性はその化学組成により影響を受けることが知られているため、ターゲットに用いるガラスの化学組成は同一のままとし、ガラス構造の結合状態を変えることのできる分相に着目した。ここでは、45SiO₂-40B₂O₃-15Na₂O ガラスと、このガラスを 600°C、3 時間の熱処理を施し分相させたガラスをターゲットに用いて、スパッタ法により作製したガラス薄膜の構造や濡れ性を調査し、ターゲットに用いるガラスの分相化の影響を検討した。

分相前後のガラスをターゲットに用いたガラス薄膜の表面粗さは 5~10 nm であり、ほぼ同じ値を示した。紫外可視吸収スペクトルから見積もったガラス薄膜の厚さは、どちらの場合もほぼ同じ (約 1.5 μm) であった。ガラス薄膜の ESR スペクトルにおいて、ターゲットガラスの分相化に依存せずに、シリカ構造の E' センターに由来するシグナルが見られた。これより、シリカを主成分とするガラスをターゲットに用いた場合、本研究条件下では、ホウ酸構造よりもシリカ構造に選択的に酸素欠陥が形成されることが推察される。また、シグナル強度は分相化したガラスを用いたガラス薄膜の方が大きかった。分相化がガラス薄膜中の酸素欠陥形成を促進することが示唆されるが、今後詳細な検討が必要である。

分相前後のガラスをターゲットに用いたガラス薄膜の水の接触角は、それぞれ 7.5 ± 1.4, 10.0 ± 2.2° であった。一方、ターゲットに用いた分相前後のガラスの水の接触角は、それぞれ 44.3 ± 3.5, 38.7 ± 6.7° であった。ガラスの分相化はその濡れ性にほとんど影響を及ぼさないが、分相化によらずガラス薄膜の親水性は大きく向上した。このことから、ホウケイ酸塩ガラスにおいても、薄膜内への酸素欠陥の導入が親水性を向上させる上で重要な役割を担うことが明らかとなった。水滴がガラス薄膜に接触後の時間変化に対する接触角変化を図 4 に示す。分相前後によらず、時間経過とともに接触角は低下する傾向にあった。分相したガラスを用いて作製したガラス薄膜は 5 秒以内に接触角が測定できないほど水滴が濡れ広がった。

固体-液体-気体の界面である三相接触線は、材料の濡れ性挙動を調査する上で重要となる。蛍光物質であるローダミン B を加えた水滴をガラス薄

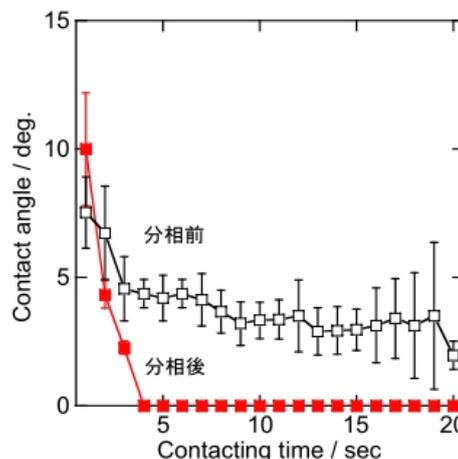


図 4. 分相前後の 45SiO₂-40B₂O₃-15Na₂O ガラスを用いて作製したガラス薄膜の接触角の時間依存性

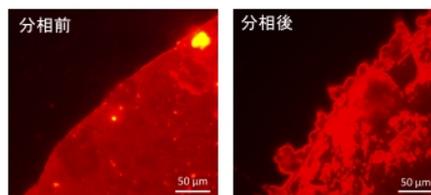


図 5. 分相前後の 45SiO₂-40B₂O₃-15Na₂O ガラスを用いて作製したガラス薄膜上にローダミン B 含有水滴を接触させた後の薄膜表面の蛍光顕微鏡写真

膜上に接触させ、所定時間経過後に水滴を取り除いた表面を蛍光観察することで、三相接触線の評価を行った結果を図5に示す。一般的に、表面組成が均一な場合は、接触線(図5中の赤く着色した境界面)はなだらかな曲線となることが知られている。分相化によらず接触線に歪みが見られ、分相化したガラスを用いて作製したガラス薄膜の方がより大きな歪みとなった。分相化させたガラスを用いた場合に、より多く生成する酸素欠陥量が、三相接触線に影響を及ぼすことで、濡れ性の挙動に作用することが推測される。

(3) これまでのガラスにおける濡れ性の制御は、その化学組成の制御やオルガノシランによる表面修飾、表面構造の制御が試みられてきた。本研究において、シリカを主成分とするガラス組成において、シリカ構造に酸素欠陥を導入することで、ガラスの透光性を維持しつつ、その親水性を向上できることはこれまでに無い成果である。スパッタ条件として、例えば、Arガス流量を変えた場合においても、ガラス薄膜中に酸素欠陥の形成が観察された。今後、スパッタ条件などの最適化により酸素欠陥の形成量を制御することができれば、濡れ性チューニングへの展開が期待できる。今後の展開として、本研究で提案する酸素欠陥を活用する防汚や防曇特性を持つ機能性表面の作製を目指す。

<引用文献>

- ① 例えば、A. P. S. Gaur, S. Sahoo, M. Ahmadi, S. P. Dash, M. J. -F. Guinel, R. S. Katiyar, Surface Energy Engineering for Tunable Wettability through Controlled Synthesis of MoS₂, Nano Letters, Vol. 14, 2014, 4314-4321
- ② R. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Wanatabe, K. Hashimoto, Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 105, 2001, 1984-1990.
- ③ 例えば、K. Koch, B. Bhushan, Y. C. Jung, W. Barthlott, Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion, Soft Matter, Vol. 5, 2009, 1386-1393

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

- ① 酒井智幸、前田浩孝、春日敏宏、「スパッタリングガラス薄膜の濡れ性に及ぼすターゲットガラスの分相化の影響」、日本セラミックス協会 2019 年年会、2019 年
- ② 前田浩孝、千野光晶、春日敏宏、「酸素欠陥を利用したシリカガラス薄膜の濡れ性制御」、無機マテリアル学会第 137 回学術講演会、2018 年
- ③ 前田浩孝、千野光晶、春日敏宏、「スパッタリング法によるシリカガラス薄膜の濡れ性制御」、日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、2018 年
- ④ 千野光晶、前田浩孝、春日敏宏、「酸素欠陥導入によるガラス薄膜の濡れ性の変化」、日本セラミックス協会平成 29 年度東海支部学術講演会、2017 年

[その他]

ホームページ等

<http://meb.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：千野 光晶

ローマ字氏名：(CHINO, mitsuaki)

研究協力者氏名：酒井 智幸

ローマ字氏名：(SAKAI, tomoyuki)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。