

複合成膜手法により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜の親水性評価[5]

Hydrophilicity Evaluation of Low Refractive Index SiO₂ Optical Thin Films by Electron Beam and Sputtering Evaporation part5

○伊藤 睦記¹, 松平 学幸², 室谷 裕志¹, (東海大院工¹, (株)シンクロン²)

○Mutsuki Ito¹, Takayuki Matsudaira², Hiroshi Murotani¹

(Grad. sch. of Eng., Tokai Univ.¹, SHINCRO Co., Ltd.²)

Email: murotani@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

1. 背景・目的

一般に、通常の SiO₂ コートガラスでは、最初に親水性の表面状態であっても、大気中の炭化水素の付着によって表面が疎水化されていく。すなわち従来の親水膜の欠点は短寿命であることがいえる。それに対して我々の研究室で開発した複合成膜手法により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜は、成膜後 1 年経過しても親水性を保ち長期安定的な親水性を持つことが分かっている。この要因として複合成膜手法では、低屈折率化に伴う表面構造の要因に加えスパッタリング法のプラズマによる化学的な終端化によることが示唆された。本研究では、複合成膜により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜の化学的特性について評価することを目的とした。

2. 実験方法

本実験では Direct current (DC) パルススパッタリング法と Electron beam (EB) 蒸着を同一真空容器内で同時に稼働させ、連続的に成膜を行う複合成膜装置を用いて SiO₂ 光学薄膜を成膜した²⁾。成膜には N-BK7 (Schott 社製) 基板、蒸着材料は SiO₂ (Merck, 純度 4N), スパッタリングターゲットには Si(USTRON, 純度 4N)を使用した。成膜はスパッタリング法 (A1) と EB 蒸着 (B1) に加え、複合成膜手法でプロセスガスを導入し真空度を低下させ、スパッタリング比率を 69%(C1), 13%(C2) と変化させて計 4 つのサンプルを作製した。

作製した薄膜の分光特性を紫外可視光近赤外分光光度計 (JASCO, V670) にて測定しハルトマンの分散式により屈折率を求めた。薄膜の分子構造の評価にフーリエ変換赤外分光計 (JASCO, FT/IR-4200) を用いた。親水性の評価は JISR3257 に準拠し、θ/2 法を用いた。膜構造の観察には走査型電子顕微鏡 (S-4800, JEOL) を用いた。

3. 結果及び考察

Table1 に成膜した SiO₂ 光学薄膜の屈折率, SEM 画像, 成膜から 1 か月後の接触角を示した。EB 蒸着の親水性は最も悪い 34° を示した。複合成膜手法 (C2) では成膜から 1 か月経過しても高い親水性 (θ ≤ 0°) を保持していた。

Fig. 1 に各サンプルの赤外線透過率より求めた吸光度を示した。1100cm⁻¹ 付近を中心とする結合は Si-O-Si 結合を示し、930cm⁻¹ 付近における結合は Si-OH 結合である³⁾。EB 蒸着法 (B1) とスパッタリング法を比べると、EB 蒸着法では Si-OH の吸収が確認され、Si-O-Si 結合のピーク幅も減少していることが分かる。このピーク幅の減少は結合の分離とそれに伴うダングリングボンドの発生を意味している。Si-OH 結合をもつということは空気中の水蒸気が薄膜中へ取り込まれ、加水分解により Si-O-Si 結合を分解していると考えられる。そして、ダングリングボンドが発生して Si-OH に変化する。そ

の結果として大気中の炭化水素が付着しやすくなり EB 蒸着法ではスパッタリング法より親水性の劣化が早いことが考えられる。スパッタリング法で Si-OH 結合の吸収が確認されなかったのは、プラズマによる終端化や、EB 蒸着より緻密な薄膜が形成され薄膜中に水蒸気を取り込める隙間が無いためと考えられる。複合成膜手法 (C1) の赤外線スペクトルはスパッタリング法と一致し同等の化学特性を持つ薄膜を作製することができたと考えられる。複合成膜手法 (C2) では、Si-OH の吸収や Si-O-Si のピーク幅の減少が確認され EB 蒸着と類似したスペクトルが確認された。しかし、複合成膜手法 (C2) は高い親水性 (θ ≤ 0°) を保持している。SEM 画像より複合成膜手法 (C2) では柱状構造や表面粗さの違いが観察される。よって、親水性の増大要因として表面粗さの寄与 (Wenzel の関係) が考えられる。

Table1 Film appearance and contact angle.

Deposition method	Sputtering	EB deposition	Combination coating	
Sample name	A1	B1	C1	C2
Refractive index	1.47	1.46	1.47	1.44
SEM image				
Contact angle (deg.)				
	21	34	17	≤10

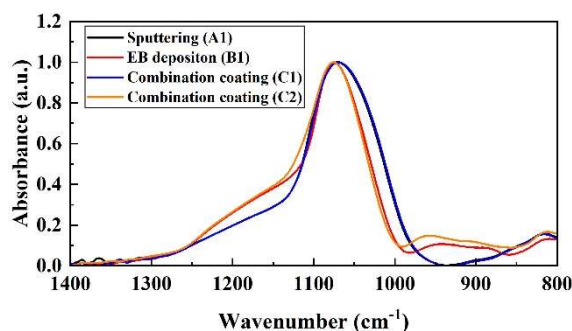


Fig. 1 Infrared spectra of films.

4. 結論

複合成膜手法における親水性の発現機構は、薄膜の化学的特性より膜構造の寄与が大きいと考えられる。

謝辞

測定および評価を協力していただきました東海大学研究推進部技術共同管理室の森川氏、小田氏に感謝致します。

参考文献

- 1) T. Kawahara, T. Anzaki, New Glass, 21, 35 (2006).
- 2) Tokai Uni., Fine CRYSTAL Co., Ltd., Shincron Co., Ltd. deposition method. JP5901571.2016-03-18.
- 3) T. Nishikawa, Appl. Opt., 50, C210-C216 (2011).