

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-90217

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 19/12

B 0 1 J 19/12

F

C 0 3 C 23/00

C 0 3 C 23/00

Z

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-269164

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月17日

特許法第30条第1項適用申請有り 1997年3月17日 社
団法人日本物理学会発行の「日本物理学会講演概要集
第52巻第1号(第52回年分) 第2分冊」に発表

(71) 出願人 397043075

愛知教育大学長

愛知県刈谷市井ヶ谷町広沢1番地

(72) 発明者 三浦 浩治

愛知県刈谷市井ヶ谷町広沢1番地 愛知教
育大学宿舍1-501

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 電子照射による濡れ性の制御方法

(57) 【要約】

【課題】 従来と異なる新規な手法により、材料表面の
濡れ性を制御することのできる方法を提案する。

【解決手段】 材料の表面に電子を照射して、材料表面
の表面結晶格子状態を保ちながら水に対する濡れ性を制
御する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 材料の表面に電子を照射して、材料表面の表面結晶格子状態を保ちながら水に対する濡れ性を制御することを特徴とする電子照射による濡れ性の制御方法。

【請求項 2】 材料がアルカリハライドである請求項 1 記載の電子照射による濡れ性の制御方法。

【請求項 3】 材料が NaF である請求項 1 記載の電子照射による濡れ性の制御方法。

【請求項 4】 電子の照射量が、1 nm 平方当たり 1 ~ 2 個、照射エネルギーが 30eV 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の電子照射による濡れ性の制御方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】この発明は、表面コーティング、表面改質、トライボロジーなどに関わる、材料の濡れ性を制御することのできる方法を提案しようとするものであり、防曇ガラスや微細構造のケミカルエッチングといった分野に適用することができる。

【0002】

【従来の技術】材料表面の、水に対する濡れ性の如何は、たとえば、ガラスなどの分野においてはこのガラスの曇り易さに関係するものであり、また、材料を水溶液で洗浄する場合においては、その洗浄のし易さにも関わってくるので、産業上からも重要な特性だといえる。

【0003】かかる材料表面の濡れ特性は、マクロ的には材料表面と水との表面張力により左右され、一般に、材料と水との接触角が大きいほどはっ水（撥水）性があるとされている。したがって、表面の濡れ特性を変えるために、一般には、疎水性や親水性のある材料を選択することが行われている。

【0004】しかし、疎水性や親水性のある材料を試行錯誤的に調査するのは、膨大な労力を要するばかりか、かかる化学組成を変えることによる経験的な手法により要求する濡れ特性が得られたとしても、材料の表面特性として求められる他の特性を全て満足させるとは限らなかった。たとえば、表面硬度や摩擦特性などが要求どおりにならないことが多かった。また、材料内部と材料表面との物性が必ずしも同じにはならないので、いろいろな問題が多く残されていた。例えば、 SiO_x や SiN_x 等のガラス材の表面硬度や摩擦特性の制御は表面組成が代わりやすいため大変難しいという問題があった。

【0005】したがって、材料内部の力学的性質を維持しながら、表面特性のみを変えるという視点から、表面コーティング技術が盛んに行われている。例えば、赤外線反射特性をもつガラスや、表面伝導ガラス等が開発されている。また、表面の濡れ特性を変えるためには、例えば疎水性コーティングとしてフッ素系材料のコーティングが行われている。しかし、表面の濡れ特性の機構は複雑なため、コーティング技術としては不十分であり、

また、材料の表面特性として求められる他の特性を全て満足させ得るとは限らなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、従来とは全く異なる、新規な手法により、材料表面の濡れ性を制御することのできる方法を提案するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、材料の表面に電子を照射して、材料表面の表面結晶格子状態を保ちながら水に対する濡れ性を制御することを特徴とする電子照射による濡れ性の制御方法である。この発明は、例えば材料としてアルカリハライド、具体的には NaF に適用することができ、また、電子の照射量が、1 nm 平方当たり 1 ~ 2 個、照射エネルギーが 30eV 以下であることは、より好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】従来、材料と水との濡れ性に関するメカニズムについては、必ずしも明らかでなかったが、発明者は、この濡れ性に関する研究を進めたところ、材料表面のミクロな視点における水の吸着状況が、マクロな状況と直接関連性を有することを発見したのである。

【0009】そして、このミクロレベルでの吸着状況は、材料表面に低照射量、低エネルギーの電子を照射することによって変化させることができること、ひいてはこの電子照射により、材料の濡れ性を制御することができることを新たに見出したのである。しかも、この電子照射は、低照射量、低エネルギーであるため、表面結晶構造は変化しないままで濡れ性を変化させることも併せて明らかとなった。

【0010】このように、この発明では、電子照射により表面の結晶構造を変化させずに、表面の濡れ性を変化させる点が肝要である。これにより、濡れ特性以外の表面特性を最適にしておいてから、濡れ性をこの発明により制御することができるので、各特性について良好な結果が得られるという利点が生じる。

【0011】この発明に従い、電子照射により濡れ性を制御できるのは、次の理由によるものと考えられる。発明者らが走査型フォース顕微鏡を用いた最近の研究により、ミクロレベル（およそ 10nm レベル）における材料表面への水の吸着形態は、 H_2O - 下地（材料）表面の相互作用の強さと、 H_2O - H_2O の相互作用の強さとの関係により説明することができることが明らかとなった。

【0012】すなわち、材料として NaF を用いた研究において、その（001）面上における水の吸着様式は、Volmer-Weber 機構の成長形態を示す $\text{LiF}(001)$ 型と、単層程度の一様な吸着を示す $\text{NaCl}(001)$ 型と丁度中間の様式を示したのである。この結果は、 $\text{NaF}(001)$ の H_2O - 下地表面の相互作用の強さと、 H_2O - H_2O の相互作用の強さがほぼ等しいことから説明することができるのである。

この結果から、 H_2O - 下地表面の相互作用の強さが H_2O - H_2O の相互作用の強さより大きい場合には、一様に濡れ、逆の場合は濡れにくいといえる。

【0013】ここに、NaF(001)表面に、電子照射を、 $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$ 当たり 30 eV のエネルギーを持つ数個の電子量で照射したところ、NaF(001)の水の吸着様式は、 H_2O - H_2O の相互作用の強さが H_2O - 下地表面の相互作用の強さよりも強い場合のVolmer-Weber機構による成長形態(LiF(001)型)に移行したのである。これは、電子照射により H_2O - 下地表面の相互作用の強さが H_2O - H_2O の相互作用の強さがより弱くなったためと考えられる。なお、上記の電子照射では下地表面の結晶格子は維持されていた。

【0014】かくして、電子照射により、下地表面の表面結晶格子を保ちながら、材料表面の H_2O - 下地表面の相互作用の強さと H_2O - H_2O の相互作用の強さとの関係を変化させることができるので、ミクロレベルでの水の吸着状況を制御し、ひいては材料の濡れ性を制御できるものと考えられる。

【0015】この発明を適用できる材料は、NaF、LiF、NaClといったアルカリハライドばかりでなく、ガラス材料として重要な SiN_x や SiO_x それで金属酸化物のように、電子照射により表面の相互作用が変化できるものであれば材料を問わない。

【0016】電子照射の照射量、エネルギーは、材料にもよるが、 1 nm 当たり $1 \sim 2$ 個、照射エネルギーが 30 eV 以下であることが好ましい。 1 nm 当たり 1 個より少ない照射量では水の吸着状況を変えにくいという問題があり、また、 2 個よりも多い照射量では、表面格子の維持が困難になるといった不具合を生じる。更に、照射エネルギーが 30 eV より大きいと表面原子の脱離等が起こり、表面組成が変わるといった点で好ましくない。

【0017】この発明により材料の表面に電子を照射して、材料表面の表面結晶格子状態を保ちながら水に対する濡れ性を制御することのできるため、濡れにくいガラスの表面改質の開発や、傷のつきにくい材料開発につながる摩擦特性の改変に役立つ。具体的には、物性面から表面コーティングに有効な材料を選択し、このこの表面コーティング材料の水に対する表面相互作用エネルギーを調べ、表面に対する電子照射量を材料に併せて評価し、その電子照射量で照射を行えばよい。

【0018】以上、「水に対する濡れ性」について述べたが、水同様の相互強さを有する水溶液に対する濡れ性の制御にもこの発明を適用できるのはいうまでもない。さらに、この発明は、電子照射により材料表面の濡れ性を局所的に変化させることができるため、水溶液による材料表面の局所的な洗浄、エッチングに適用することが

できる。

【0019】

【実施例】NaF 単結晶を用意し、このNaF の(001)面に 10^{-6} Torr の真空中にて $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$ 当たり数個の電子を 30 eV のエネルギーで照射した。得られた試料について、室温、湿度 $30 \sim 50\%$ の大気雰囲気中にて、走査型フォース顕微鏡(Scanning Force Microscope :SFM)を用いて表面観察を行った。

【0020】電子照射を行った試料表面の水の吸着状態を、電子照射を行わなかった試料との対比で図1に示す。図1(a)が電子照射を行わなかった試料の例であり、同図(b)が電子照射を行った試料の例である。電子照射をしない場合、NaF(001)表面では厚みの違う水膜ができるのに対し、電子照射した表面では、液滴模様がみられる。また、試料表面の結晶格子構造を図2に示す。同図(a)が電子照射を行わなかった試料の例であり、同図(b)が電子照射を行った試料の例である。図2から、表面の結晶構造は電子照射をしてもほとんど変化が見られないことがわかる。なお、表面の摩擦特性は、わずかに変化した。

【0021】以上のような特性の変化は、電子照射によって、表面にFセンターが形成され、これと大気中の水との反応でOHセンターが表面に形成され、これにより H_2O - 下地表面の相互作用の強さが弱くなったことによるものと考えられる。

【0022】以上、材料がNaFの場合について説明したが、この発明は、実施例に開示した材料に限定されるものではなく、電子照射により、表面結晶格子状態を維持しつつ、 H_2O 下地表面の相互作用の強さを変化させることができる全ての材料に適用することができる。実際の製品化の際は、バルク材に有効な材料の表面コーティングを行った後、電子照射により濡れ特性や摩擦特性を変える手法をとれば良い。

【0023】

【発明の効果】この発明の電子照射による濡れ性の制御方法は、材料の表面に電子を照射して、材料表面の表面結晶格子状態を保ちながら水に対する濡れ性を制御という、従来とは全くことなる方法により濡れ性を制御することができるので、材料の表面特性として求められる他の特性を全て満足させ得る表面コーティングの開発などが可能となる。

【図面の簡単な説明】

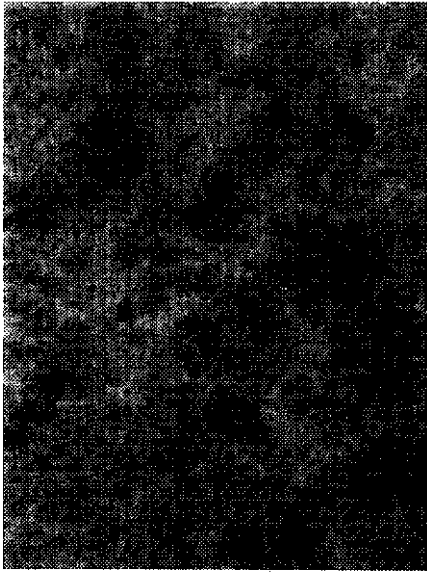
【図1】NaF 表面における水の吸着状態を、電子照射を行わなかった場合と行った場合とで対比させて示す図である。

【図2】NaF の表面結晶格子状態を、電子照射を行わなかった場合と行った場合とで対比させて示す図である。

【図1】

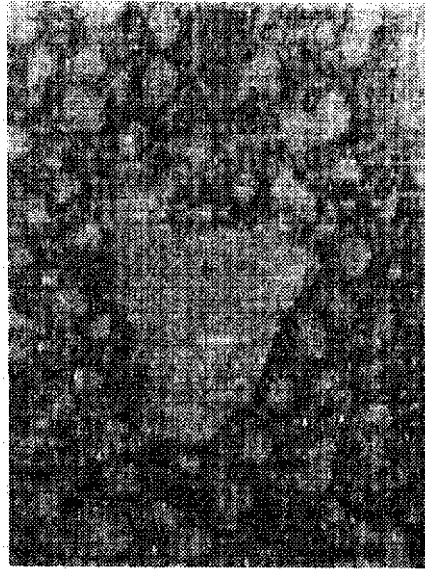
図面代用写真

(a)



500 nm

(b)

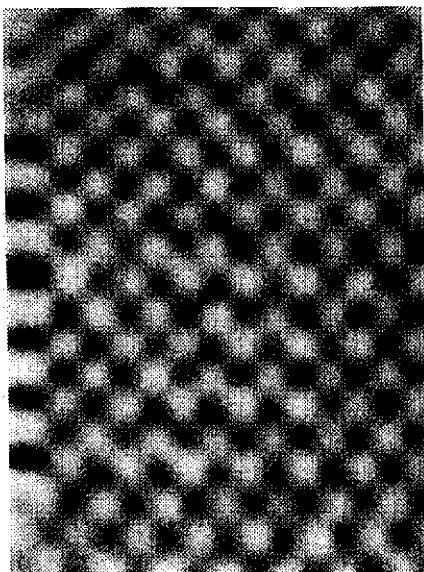


500 nm

【図2】

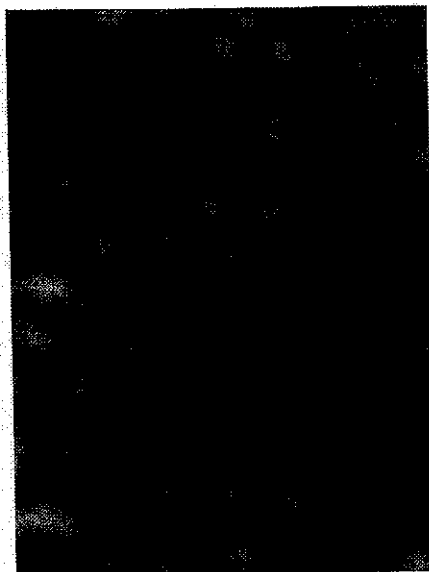
図面代用写真

(a)



1 nm

(b)



1 nm