

セルフクリーニング機能を有した親水性ガラスの開発

佐伯 和彦* 飯塚 一智* 望月 章** 小林 俊一**

Development of Glass with Self-Cleaning Function

Kazuhiko SAEKI, Kazutomo IIZUKA, Akira MOCHIDUKI and Toshikazu KOBAYASHI

電子ビーム蒸着法により酸化チタン膜を成膜し、アニール処理によってアナターゼ型酸化チタン膜が得られる条件を明らかにした。得られたアナターゼ型酸化チタン膜は、紫外線照射により光触媒活性を発現し、親水性を示す。また、付着した油が流水により洗い流されるセルフクリーニング能を有している。

ガラス基板の両面に反射防止 (AR) 膜をコーティングした後、両面に膜厚 10nm のアナターゼ型酸化チタン膜がコーティングされたガラスは、高い光透過率を有することが分かった。

Key Words: アナターゼ, 光触媒, 親水性, セルフクリーニング

1 はじめに

光学ガラスは、デジタルカメラ及び液晶プロジェクター等のデジタル関連機器、スマートフォン・タブレット端末、監視カメラ、車載カメラ、顕微鏡・天体望遠鏡などの光学機器に使用されている。光学関連機器の市場の増加に伴い光学ガラスの需要も増加が期待されている。しかし、新興国の台頭による価格競争の激化など厳しい状況が続くことが予測される。これらのことから、高機能な製品の開発等による競争力強化が課題となっている。

高機能化のために、ガラス表面に機能性を付与することが行われている。その一つとして、ガラス表面に防曇性や防汚性の機能をもたせ、視認性の向上や汚れ防止の効果を有したガラスの開発が行われている^{1)~3)}。これらの機能性付与のために、フッ素化合物を原料に用いて、撥水性を示すガラスの表面処理が行われている⁴⁾。一方、撥水性とは逆の親水性とすることで、水滴が濡れ広がることにより防曇性を付与することや、水洗により汚れが落ちやすい防汚性に優れたガラスの作製が行われている⁵⁾。しかし、時間の経過とともに汚れなどの付着などによりこれらの特性は低下する。

そこで本研究では、紫外線照射により有機物を分解する光触媒活性と親水性を発現するアナターゼ型酸化チタン膜を作製し、付着した油が流水により洗い流されるセルフクリーニング機能を有するアナターゼ型酸化チタン膜がコーティングされたガラスの開発を行った。

さらに、酸化チタン膜は光を反射しガラスの光透過率低下をもたらすため、酸化チタン膜の薄膜化による光透過率低下を防ぐことについても検討した。

2 研究の方法

2.1 アナターゼ型酸化チタン膜の成膜条件

酸化チタン膜の成膜は、電子ビーム蒸着装置を用いてガラス基板に表1の成膜条件で行った。なお、膜厚は250nmとした。成膜後の膜がアモルファスである場合、アニール処理によるアナターゼの結晶化を検討した。アニール処理温度は200~400°Cで1時間とした。膜の結晶相の同定は、X線回折 (XRD) 装置 (楳リガク製 RINT2550H) により行った。

2.2 アナターゼ型酸化チタン膜の親水性及び光触媒活性

紫外線照射によるアナターゼ型酸化チタン膜の親水性の評価

表1 酸化チタン膜の成膜条件

試料	成膜温度 (°C)	IAD条件/ ビーム 電圧・電流 加速電圧	O ₂ (sccm)	Ar (sccm)
①	300	1.5kV 1.5A 1kV	50	0
②			35	15
③			20	20
④	150		50	0
⑤			35	15
⑥			20	20
⑦	300	1.2kV 1.3A 600V	50	0
⑧			35	15
⑨			20	20
⑩	150		50	0
⑪			35	15
⑫			20	20

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 株式会社大正光学

は、紫外線強度 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ で3時間照射後の接触角を測定することにより行った。光触媒活性の評価はメチレンブルー (MB) 水溶液の分解試験により行った。試験の概略図を図1に示した。アナターゼ型酸化チタン膜をコートしたガラス上に円筒形の容器を設置し、濃度 $10\ \mu\text{M}$ の MB 水溶液 5ml を円筒形の容器に入れ石英製のカバーガラスで蓋をした。紫外線照射には、紫外線ランプ (NEC ライティング㈱製 ブラックライト FL20SBL-B) を用い、酸化チタンコートガラス上の紫外線強度は $1\text{mW}/\text{cm}^2$ とした。紫外線を所定の時間照射した後、自記分光光度計 (㈱日立製作所製 U-3210) を用い、波長 664nm の MB 溶液の吸光度から濃度を測定した。

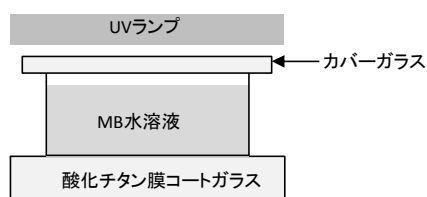


図1 光触媒活性試験の概略図

2.3 アナターゼ型酸化チタン膜の薄膜化

薄膜化したアナターゼ型酸化チタン膜 (薄膜アナターゼ型酸化チタン膜) は、ガラス基板の両面に反射防止 (AR) 膜を成膜した後、酸化チタン膜を膜厚 20nm 及び 10nm に成膜し、その後、アニール処理によりアナターゼを結晶化することにより得た。アナターゼの結晶化は XRD 測定で確認した。得られたガラスは光透過率測定を行った。また、アニール前後の酸化チタン膜の表面状態をプローブ顕微鏡 (㈱キーエンス製 VN-8000) により測定した。

2.4 アナターゼ型酸化チタン膜のセルフクリーニング能

セルフクリーニング能の評価は、 400°C アニール処理により得たアナターゼ型酸化チタン膜に機械油を滴下し、流水で10秒間流し、油が流れ落ちるのを確認することにより行った。

2.5 アナターゼ型酸化チタン膜の光学特性

アナターゼ型酸化チタン膜の光学特性は、アニール温度が屈折率に及ぼす影響について検討した。アナターゼが得られた試料を用い、アニール温度は 200°C ~ 400°C とし、屈折率の測定は分光エリプソメータ (J.A. ウーラムジャパン㈱製 M-2000U) を用いた。

3 結果及び考察

3.1 アナターゼ型酸化チタン膜の成膜条件

表1の成膜条件で得られた膜は、全ての試料とも欠陥がなく透明な膜が得られた。図2に代表として試料①の写真を示した。



図2 試料①の外観

また、得られた試料の XRD 測定を行った結果、全ての試料において結晶相は認められずアモルファスであった。

そこで、アニール処理によるアナターゼへの結晶化について検討した。アニール温度は 300°C と 400°C とした。XRD 測定の結果を表2、アナターゼ相が認められた試料④、⑤、⑩、⑪の XRD 図を図3に示した。アニール処理温度 300°C の試料④、⑤及び⑩では、主成分としてアナターゼ相のピークと僅かなルチル相の生成が確認できる。アニール温度 400°C では、試料⑪もアナターゼ相の生成が確認できる。これらの結果から、アナターゼが得られる成膜条件は、成膜温度が 150°C で、使用ガスの条件は、酸素ガス単独 50sccm 、あるいは酸素ガスとアルゴンガスの混合ガス ($\text{O}_2/\text{Ar}=35\text{sccm}/15\text{sccm}$) であった。

表2 アニール処理後の酸化チタン膜の XRD 測定結果

a : アモルファス、A : アナターゼ、R : ルチル

試料	結晶相	
	アニール温度/ $^\circ\text{C}$	
	300	400
①	a	a
②	a	a
③	a	a
④	A, R	A, R
⑤	A, R	A, R
⑥	a	a
⑦	a	a
⑧	a	a
⑨	a	a
⑩	A, R	A, R
⑪	a	A
⑫	a	a

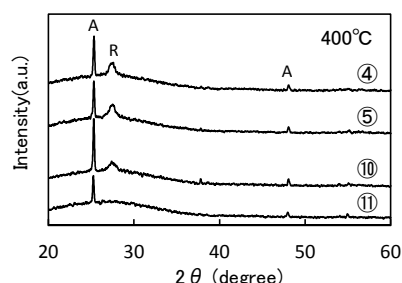
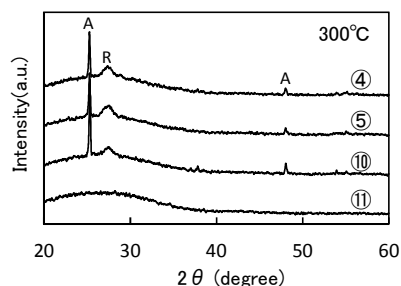


図3 アニール処理後の酸化チタン膜の XRD 図

A : アナターゼ、R : ルチル

3.2 アナターゼ型酸化チタン膜の親水性及び光触媒活性

紫外線照射による親水性の評価は、紫外線を試料に照射した後、水の接触角を測定することにより行った。評価には、前項

においてアナターゼが得られた試料④, ⑤, ⑩, ⑪を 300℃及び 400℃でアニール処理した試料を用いた。紫外線は照射強度を 2mW/cm²とし、照射時間は3時間とした。また比較として、成膜無しのガラス基板も評価した。

結果を図4に示したとおり、ガラス基板は、紫外線照射後でも接触角は低下せず、親水性を発現しなかった。アニール処理したサンプルについては、紫外線照射前は、ガラス基板と同様に親水性は示さない。紫外線照射後は、300℃及び400℃でアニールで処理した全ての試料で親水性を示した。400℃アニール処理の試料では、接触角が測定不可能なほど超親水性を示した。

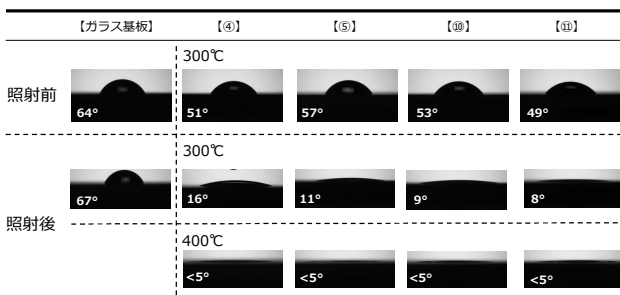


図4 紫外線照射前後の接触角測定の結果

アナターゼ型酸化チタン膜の光触媒活性をMB水溶液を用いて評価した結果を図5に示した。評価には300℃でアニール処理した試料を用いた。

その結果、300℃でアニール処理した試料④, ⑤及び⑩では、MBの分解がおり、光触媒活性を有することが分かった。一方、試料⑪では、ほとんど分解が進まなかった。このことは、表2の結果において、アニール処理した試料④, ⑤及び⑩は、光触媒活性を示すアナターゼが生成しているが、試料⑪では、アナターゼが生成していないことから、MBの分解がほとんどおきなかったためと考えられる。

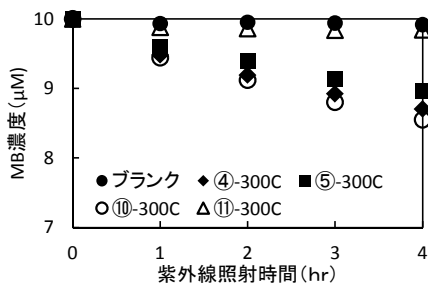


図5 紫外線照射によるMBの分解試験結果

3.3 アナターゼ型酸化チタン膜の薄膜化

表1及び表2に示したとおりアナターゼ型酸化チタン膜が得られる条件を明らかにした。これらの条件の中で、薄膜化を目的とした成膜には、試料⑩の成膜条件を用いた。この成膜条件は、成膜温度が150℃で、IAD条件(表1)のうち、小電力・低加速電圧条件である。また導入ガス条件(表1)は、300℃アニール

処理によりアナターゼが結晶化する条件の酸素ガス単独条件(O₂=50sccm)である。この条件で、AR膜が両面に成膜されたガラスに膜厚10nm及び20nmの酸化チタン膜を成膜して得た薄膜酸化チタン膜を、300℃アニール処理した後の低入射角XRD測定を行った結果を図6に示した。その結果、10nm及び20nmの膜ともにアナターゼの生成が確認でき、薄膜アナターゼ型酸化チタン膜が得られた。

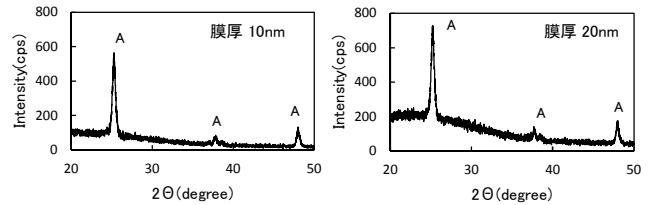


図6 300℃アニール処理後の薄膜酸化チタン膜のXRD測定結果
A:アナターゼ

次に、300℃及び400℃のアニール処理で得られた薄膜アナターゼ型酸化チタン膜がコートされたガラスの透過率測定の結果をコート無しのガラス(ガラス基板)とともに図7に示した。アニール処理温度が異なる2つのガラスは、ほぼ同じ透過率を示し、膜厚10nmの試料では概ねガラス基板(92%)以上の透過率を示した。一方膜厚20nmでは、420nm~600nm前後の波長ではガラス基板の透過率を上回るが、短波長側と長波長側で透過率がガラス基板より低くなった。

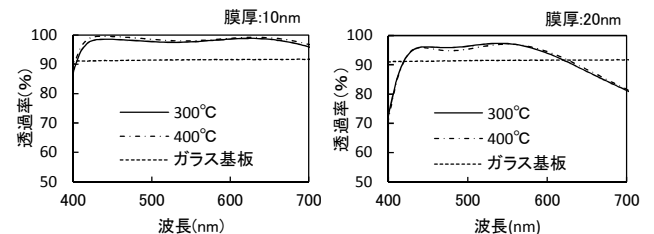


図7 ガラス基板及び薄膜アナターゼ型酸化チタン膜がコートされたガラスの光透過率測定結果

図8に膜厚10nm及び20nmに成膜した酸化チタン膜のアニール処理前後の薄膜酸化チタン膜のプロープ顕微鏡観察結果を示した。観察エリアは3μm×3μmである。アニール処理前後に

膜厚	アニール前	300℃アニール	400℃アニール
10nm	 Ra:2.0nm	 Ra:1.8nm	 Ra:1.7nm
20nm	 Ra:1.5nm	 Ra:2.2nm	 Ra:1.3nm

図8 アニール処理前後の薄膜酸化チタン膜のプロープ顕微鏡観察結果

において、表面の形態はほとんど変化せず、アニール処理に対して表面は安定していることが分かった。

3. 4 アナターゼ型酸化チタン膜のセルフクリーニング

試料⑩の 400°Cアニール処理して得たアナターゼ型酸化チタン膜のセルフクリーニング試験の結果を図 9 に示した。ガラス基板は、流水後でも油が完全に流れ落ちない。一方アナターゼ型酸化チタン膜の方は、両方の試料ともに流水で油が流れ落ちるセルフクリーニング能を有していることが確認できた。

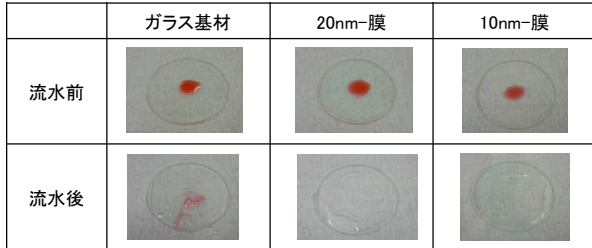


図 9 セルフクリーニング試験の結果

3. 5 アナターゼ型酸化チタン膜の光学特性

試料⑩を分光エリプソメータを用いて測定し、波長 550nm 付近の屈折率を図 10 に示した。アニール温度の上昇による屈折率のプロファイルに大きな変化はないが、アニール温度の上昇にともない、屈折率が少しずつ増加した。この屈折率の増加はアニール温度の上昇にともない、膜の密度が増加したため考えられる。

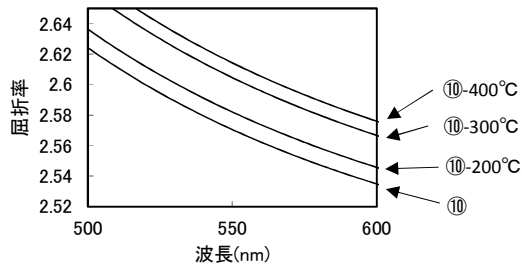


図 10 試料⑩のアニール処理による酸化チタン膜の屈折率変化

4 おわりに

本研究では、EB 蒸着法によりアナターゼ型酸化チタン膜を作製し、セルフクリーニング能を有する親水性ガラスの開発について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 成膜後の酸化チタン膜はアモルファスであるが、300°C及び400°Cのアニール処理によりアナターゼが結晶化した。
- (2) 膜厚 10nm のアナターゼ型酸化チタン膜がコートされたガラスはガラス基板 (92%) 以上の光透過率を有していた。
- (3) アナターゼ型酸化チタン膜は光触媒活性を有していた。
- (4) アナターゼ型酸化チタン膜は、紫外線照射により親水性が発現し、セルフクリーニング能を有していた。

参考文献

- 1) 赤松則, NEW GLASS, 21[3], 27(2006)
- 2) 牧田研介, 赤松佳則, J. Ceram Soc. Japan, 105, 1012(1997)
- 3) 竹厚流, 櫻井彩香, 表面技術, 67, 485(2016)
- 4) 林泰夫, 米田貴重, 松本潔, J. Ceram Soc. Japan, 102, 206(1994)
- 5) 上村隆哉, Panasonic Technical Journal, 59, 121(2013)