

フッ化物イオン注入によるナノ凹凸形成および 自動車用フロントガラスの位置選択超撥水化

名古屋工業大学 生命応用化学系プログラム 大幸裕介

Nano Unevenness Formation by Fluoride Ion Implantation and
Automotive Windshield Position-selective Super-hydrophobicity

Yusuke Daiko

Department of Life Science and Chemistry, Nagoya Institute of Technology

フッ化物イオン放出に適したフッ化物イオン伝導性ガラスの探索、およびガラスからの電界フッ化物イオン放出について検討した。フッ化物イオン伝導性ガラスの先鋭化によるF⁻イオン電界放出はこれまで報告例の無い新しい試みである。ZBLAC系ガラスにIn₂O₃を添加することで、ガラス転移温度が低下して、同じ測定温度における導電率が無添加ガラスと比べて僅かに上昇した。ガラスの冷却速度が遅いと結晶化して著しく導電率は低下したものの、新たに考案した回転・急冷法によって先鋭化ガラスの作製に成功し、またF⁻イオン電界放出と思われるイオン電流を確認した。

We investigated the fluoride ion-conducting glasses suitable for fluoride ion emission and the electric field emission of fluoride ion from the glasses. By adding In₂O₃ to ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-CsF (ZBLAC) glasses, the glass transition temperature lowered, and the ionic conductivity increased slightly. Although the conductivity decreased significantly due to crystallization at slow cooling rates, we succeeded in fabricating sharp-edged glasses by a newly devised rotating and quenching method. We confirmed ion currents that appeared to be caused by F⁻ ion field emission from the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis of the target substrate.

1. 緒言

材料中に加速したイオンを注入するとイオン種に応じて材料物性が変化し、例えば半導体産業などでイオン加速器を利用したイオン注入処理が不可欠となっているほか、近年では医療用途でもイオン注入技術が注目されている。しかし既存のイオン注入装置の多くはイオン源としてのプラズマの使用や目的イオンを取り出すための質量分離器が必要であるなど、装置が大型かつ高額でありイオン注入技術はまだ幅広い用途に汎用的に利用するには至っていない。一方、固体電解質に高電圧を印加して伝導イオン種を放出させることも1930年頃より報告があり、≡Si-O-Al≡アルミノシリケート構造を有するβ-ユークリプタイトを用いて、様々なカチオンが1000℃程度で放出されることが報告されている¹⁾。この論文には、電流-電圧特性などの詳細は掲載されていないが、早くもDempster型の質量分析器を用いて直接放出イオンの質量が調べられた。30年近く経た1962年になって、F.M. Johnsonはβ-ユークリプタイトから加熱放出されるLi⁺イオン電流と加速電圧の関

係がショットキーモデルによって表されることを実証した²⁾。その後、A.N. Dargellis と M. Seidl らは β - Al_2O_3 やゼオライトからのイオン放出に関して、 Na^+ イオン電導度の高いことが関係していると明確に指摘した³⁾。また高い O^{2-} イオン伝導体 (YSZ) からの連続的な O^- イオン放出が 1997 年に日本で確認された^{4,5)}。東工大の細野先生は $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) エレクトライドに高電圧を印加することで、包接された電子が電界放出されることを発見した^{6,7)}。その後、この電子が H^- , O^- , F^- アニオンと置換可能であることが明らかになると、これらのアニオンの電界放出も報告されている⁸⁻¹⁰⁾。

我々はガラスのイオン伝導性やガラスを電解質として電池に応用することに興味を持って研究している。ガラスは前述のゼオライトや YSZ などと比べて成形性に優れる特徴を有する。同じ力で押しでも尖った鉛筆で押した方が痛く感じるように、電界の強さ (V/m) も先鋭化の度合いによって著しく変化し、引抜電極とエミッタ (ガラス) 間の距離を仮に 1mm とした場合、エミッタの曲率半径が $5\mu\text{m}$ であれば 3kV 程度の電圧でも先端の電界強度は $1\times 10^8\text{V/m}$ に達する。銀イオンやプロトン伝導性ガラスを先鋭化して電圧を印加することで、ガラス先端から伝導種イオンが放出されることを報告した^{11,12)}。また照射条件によってはガラス先端も僅かに摩耗している様子は見られるが、Fig.1 に示すように被照射体 (図では Si 基板) 表面がナノ凹凸形状になることを確認している。フッ化物ガラスからのフッ化物 (F^-) イオン放出によって局所的に F^- イオン注入・表面加工などができれば、たとえば表面フッ素とナノ凹凸との相乗効果によって、位置選択的に超撥水表面が作製可能であると考えられる。

酸化物ガラスと比べてフッ化物ガラスは温度変化に対する粘度の変化が急峻であり¹³⁾、従来採用してきた融液からの引上げ法でフッ化物ガラスを先鋭化加工することは極めて困難であった。そこで、本研究では高いフッ化物イオン伝導性を示すガラスについて引上げ法による先鋭化ガラスエミッタ作製に代わり、急冷と先鋭化の両方を達成するための新たな手法として先鋭化させた金属ロッドを融液中に浸漬し、高速に回転させながら引き上げる手法で先鋭化先端を作製し、フッ化物イオン放出について検討した。

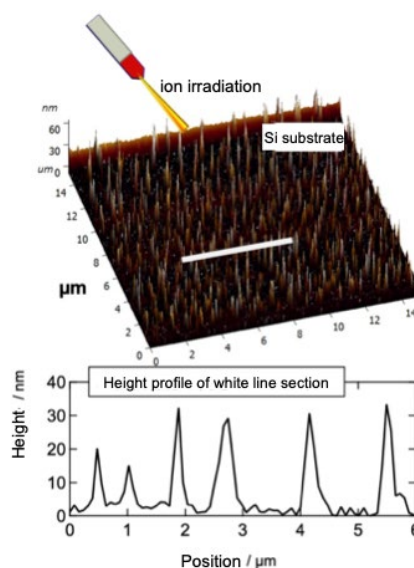


Fig.1 Height profile of a Si substrate after ion irradiation using an ion conducting glass.

2. 実験方法

$60\text{ZrF}_4\cdot 30\text{BaF}_2\cdot \text{LaF}_3\cdot 2\text{AlF}_3\cdot 7\text{CsF}$ (mol%) をベースの組成とし、 $x\text{In}_2\text{O}_3$ ($x=0, 5, 10$) を外割りで加えたガラスを熔融急冷法で作製した。ガラス成分原料と $\text{NH}_4\text{F}\cdot \text{HF}$ を加え、カーボンるつぼ内で混合し、 N_2 ガス雰囲気中、熔融温度 850°C で 35min 熔融を行った。融液は金属板を用いてプレス急冷し、薄片状ガラス試料を得た。サンプル名はインジウムの添加量に応じて、ZBLAC- x ($x=0, 5, 10$) と表記する。

結晶相の有無は X 線回折法、ガラス転移温度は示差走査熱量分析 (DSC)、またガラス中の酸素量は不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法より調べた。またガラス平板の両表

面に直径 5 mm の金電極をスパッタ法で形成し、交流インピーダンス法を用いてフッ化物イオン導電率を求めた。ガラスの非架橋フッ素の振動数評価にはラマン分光法を用いた。

イオン放出実験はターボ分子ポンプを用いて 1.0×10^{-5} Pa 程度の真空度で実施した。先鋭化エミッタ付きの銅ロッド電極はテフロン製の治具で固定され、エミッタ温度はカンタル線とスライダックを用いて 350℃ まで加熱した。高圧電源 (Matsusada Precision, HJPQ-30N1) を用いて 0 ~ -8kV の負電圧を連続的に変化させながら印加し、引き抜き電極には直径 3mm の穴の開いた Al 板を使用した。イオン電流はターゲットプレートに接続されたピコアンメーター (Keithley, 6485 型) にて計測し、二次イオン放出等によるイオン電流値の補正は実施していない。

3. 結果・考察

3-1. フッ化物ガラスの作製とイオン伝導性

作製した ZBLAC- x ガラス ($x=0, 5, 10$) について XRD 測定結果を Fig.2 に示す。ZBLAC-0 および 5 の 2 種においては非晶質特有のブロードなハローパターンを示し、試料は完全にガラス化していると考えられる。一方 ZBLAC-10 においては、結晶相由来のシャープなピークとブロードなピークが混在しており、結晶相は $\text{ZrF}_{2.67}\text{O}_{0.67}$ (リファレンスコード: 01-075-0643) に帰属された。

フッ化物ガラスのガラス化傾向は不純物酸素の混入により悪化することが知られており、できるだけガラス中の酸素量を減少させる必要がある。5 および 10mol% の In_2O_3 を外割で添加した場合、ガラスの酸素量はそれぞれ 1.33, 2.46wt% となる。融解 - 非分散型赤外線吸収法よりガラスの酸素量を分析したところ ZBLAC-0 ~ ZBLAC-10 のいずれも 0.3wt% であり、フッ化剤 ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) によって酸素量が大きく減少していることを確認した。また得られたガラスを一度粉碎して、フッ化剤と混ぜて再熔融したが、酸素量は 0.28wt% と大きな変化は見られなかった。

DSC 測定から求めたガラス転移温度 (T_g)、結晶化開始温度 (T_x)、結晶化温度 (T_c) および T_x と T_g の差 (ΔT) を Table 1 に示す。 In_2O_3 を加えることで僅かにガラス転移温度が低下した。 ΔT の値も減少しており、ガラスネットワークを形成しているジルコニウムとフッ素の単結合強度 (85kJ/mol)¹⁴⁾ に比べてインジウムとフッ素の単結合強度 ($\leq 50\text{kJ/mol}$)¹⁴⁾ が弱いことから、 In_2O_3 の添加によりガラスの結合強度が低下していることが示唆される。

Fig.3 に ZBLAC-0 ガラスの 300℃ におけるコールコールプロットを示す。低周波数側に

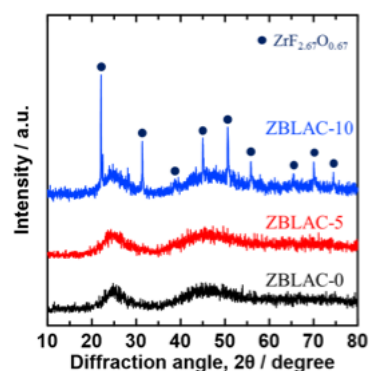


Fig.2 XRD patterns of the ZBLAC- x ($x=0, 5, 10$) glasses.

Table 1 Thermal property values of ZBLAC- x glasses.

x	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_x / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$
0	289	359	372	70
5	283	346	356	63
10	279	325	349	46

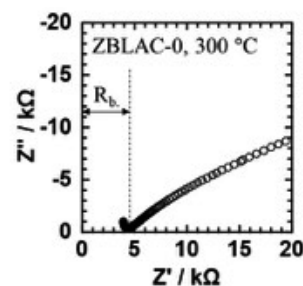


Fig.3 Cole-Cole plot of ZBLAC-0 glass at 300℃.

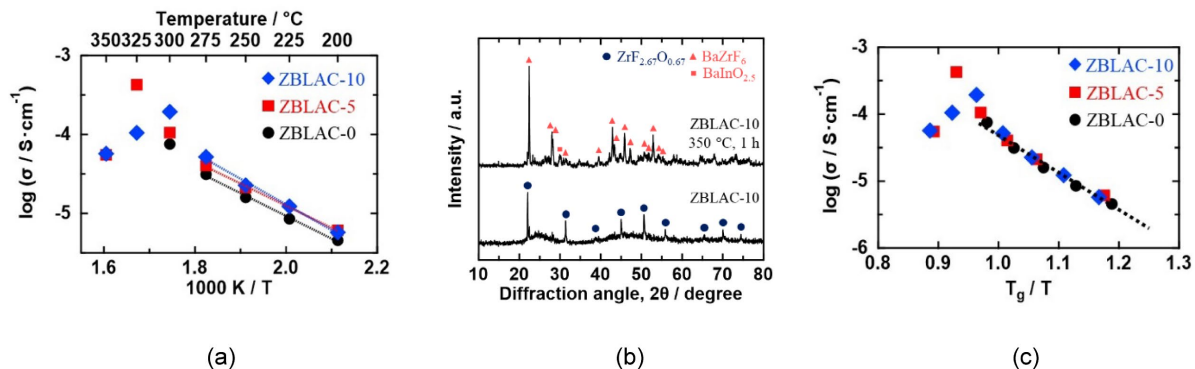


Fig. 4a Changes in conductivity of ZBLAC- x ($x=0, 5, 10$) glasses as a function of reciprocal temperature. (b) XRD patterns of ZBLAC-10 and heat-treated ZBLAC-10 glasses. (c) Changes in conductivity as a function of the ratio of the T_g to measured temperature T (T_g/T).

イオン伝導性に由来するワールブルグインピーダンス成分が確認されたことから In_2O_3 の添加による電子伝導性の寄与は無視でき、イオン伝導が支配的であると考えられる。ZBLAC-5 および 10 ガラスも同様の形状であった。虚軸成分の値がもっとも小さくなる実軸の値をバルク抵抗とし、200~350 °C におけるイオン伝導率を算出し、アレニウスプロットしたものを Fig. 4a に示す。 In_2O_3 を加えることでごく僅かであるが導電率の上昇が見られたものの、300 °C を越えたあたりから導電率は大きく低下した。窒素雰囲気において 350 °C で熱処理後のガラスの XRD パターンを Fig. 4b に示す。 BaZrF_6 (リファレンスコード: 00-044-0839) と思われる新たな結晶相が出現しており、この結晶析出が F^- イオン伝導を妨げることが明らかとなった。

ガラス転移温度 T_g と測定温度の比に対する導電率の関係 (Angell プロット) を Fig. 4c に示す。ガラス転移温度以下の温度域において良好な線形性が得られており、すべてのガラスのイオン伝導率がおおよそ一直線に乗るように一致した。 In_2O_3 の添加によってイオン伝導率が上昇した要因が T_g の低下による Zr-F 結合強度の低下であることを強く示唆する結果が得られた。

温度変化による非架橋フッ素のラマンシフト¹⁵⁾の位置変化を Fig. 5 に示す。非架橋フッ素のピーク位置が温度の上昇によって低波数側へシフトすることが確認された。また In_2O_3 の添加によって ZBLAC-0 ガラスに比べて ZBLAC-5 はより低波数側に非架橋フッ素の位置が観測され、 In_2O_3 添加による T_g の低下、および同温度における導電率の上昇と良く対応することが明らかとなった。

3-2. ZBLAC-5ガラスからの電界 F^- イオン放出

融液にロッド電極を浸漬して引き上げる手法では冷却速度が十分で無いため結晶化して、割れや導電率の低下を招いたことから、予め先鋭化した銅ロッド電極を融液に浸漬す

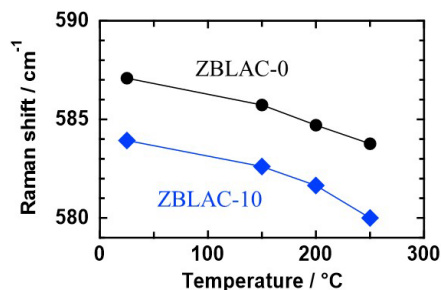


Fig. 5 Raman shift attributed to the non-bridging fluorine of ZBLAC-0 and 10 glasses as a function of temperature.

ると同時に回転させながら引き上げる手法を採用した(Fig.6)。ZBLAC-5 融液に対して、1200rpm および 3600rpm で回転して作製したエミッタ先端部の写真および先端部のラマンスペクトルを Fig.7 に示す。1200rpm のエミッタは厚く白濁しており、また 400℃ で熱処理して得られた結晶のスペクトルと酷似していた。スペクトルの半値幅も結晶薄板とほぼ同値であったのに対し、回転数 3600rpm のエミッタは架橋および非架橋フッ素のどちらのピークの半値幅もほぼガラスの値と同値であった。エミッタガラスの作製は銅ロッド電極の回転速度と相関があり、回転数が高いほどガラス化しやすいことが示唆された。また回転数 3600rpm 以上で完全にガラス化することが明らかとなった。

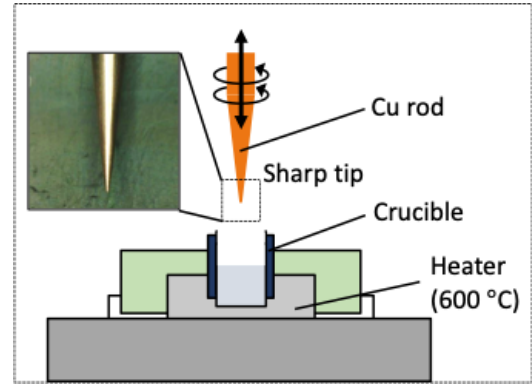


Fig.6 Schematic illustration of spin-coating equipment.

得られたエミッタをイオン放出チャンバに設置して、電界イオン放出実験を行った結果を Fig.8 に示す。200℃ からイオン放出に伴うと思われる電流値の増加を確認でき、300℃ かつ -6kV 印加時に約 15 nA のイオン電流値が得られた。いずれの温度においても一回目の電圧掃引時のイオン電流値の立ち上がりが最も低電圧で開始していることが確認され

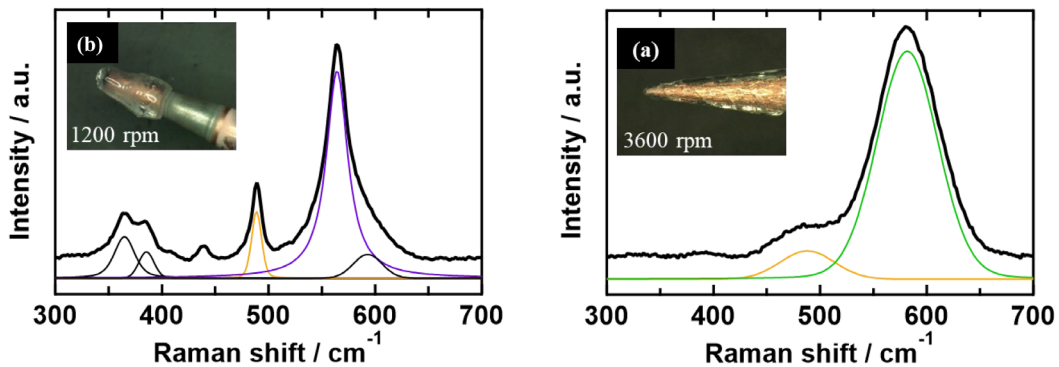


Fig.7 Raman spectra of ZBLAC-5 glass emitters prepared at 1200 and 3600rpm.

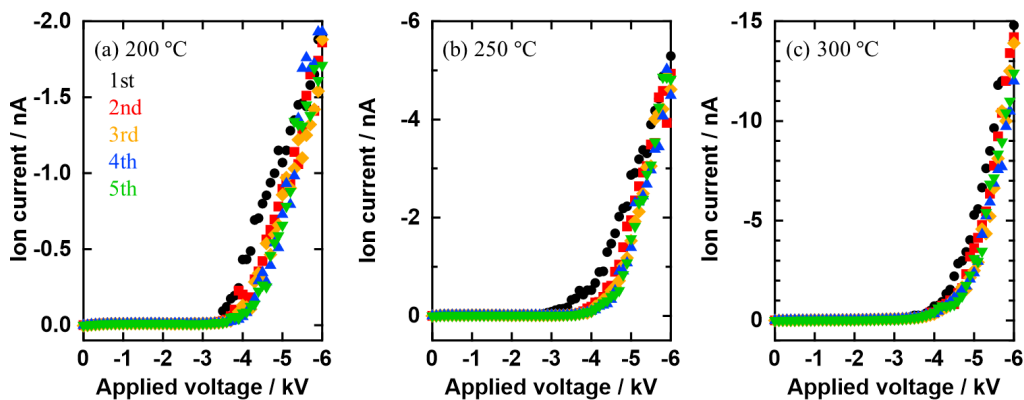


Fig.8 Current induced by collisions of emitted ions as a function of accelerating voltage at (a) 200℃ , (b) 250℃ and (c) 300℃ .

た。2回目～5回の電圧掃引では全て同じ値が得られ、イオン電流値は安定していた。また得られた電流-電圧の関係は空間電荷制限電流モデルではなく、ショットキーモデルに対してより高い直線性を示すことを確認した。

一定電圧(-5.5kV)で3000秒保持したときの電流値の時間変化を Fig.9 (a)に示す。電流値に乱れはあるものの徐々に減少するといった傾向はみられず、おおよそ-15 nA程度の電流値を保持していた。イオン照射実験終了後の銅ターゲット基板に対してSEM/EDS分析を実施したところ、F⁻イオンが照射されたと思われる位置には無数の粒子形状のものが堆積していた。照射および被照射位置のEDS測定結果を Fig.9 (b)に示す。被照射位置からはフッ素原子に帰属されるEDSシグナルが明確に観察された。あまり電圧を上げすぎたり導電率の悪いガラスエミッタを使用すると、高電圧下でガラス自身がスパッタリングされるためか、AlやZrなどガラス成分が明瞭に観察されたものの、Fig.9の条件ではそういったピークは観測されなかったことから、ガラスエミッタからF⁻イオンが放出されたと考えられる。

本研究で用いたエミッタは銅電極を使用しており、F⁻イオン放出に伴う電荷補償としてガラスにフッ化物を供給する構成にはなっておらず、1時間を超えた辺りで電流値は観測されなくなった。フッ化物イオン電池のようなCu | ZBLAC-5 | CuF₂セルを作製して通電すると、CuF₂側からF⁻イオンがガラスに供給され、対極でCuF₂が生成する傾向が見られた。Fig.9の実験では、恐らく銅ロッド電極をZBLAC融液に浸漬する際にロッド表面にCuF₂が生成、そのCuF₂からZBLAC-5ガラスへのF⁻イオン供給によって数10分程度(数10nA)のイオン放出は可能だったと考えられたが、この点の検証には至らなかった。フッ化物イオンの供給を積極的に考え、採用することで、より長時間の安定したイオン放出に繋がると考えられる。

ZBLACガラスと比較してInF₃-BiF₃-BaF₂系はガラス化は困難になるものの300℃で 1.0×10^{-3} S/cmとZBLAC系に比べて1桁高い導電率を示し、また室温付近でもフッ化物イオン伝導性を観測することができた。より低温で高いイオン電流を示すことが期待され、フッ化物イオン放出に適したガラスの検討、またフッ化物イオン照射後のガラスの接触角(撥水性)評価について引き続き検討していきたい。

4. 結論

本研究ではフッ化物イオン放出に適したフッ化物イオン伝導性ガラスの探索、およびガ

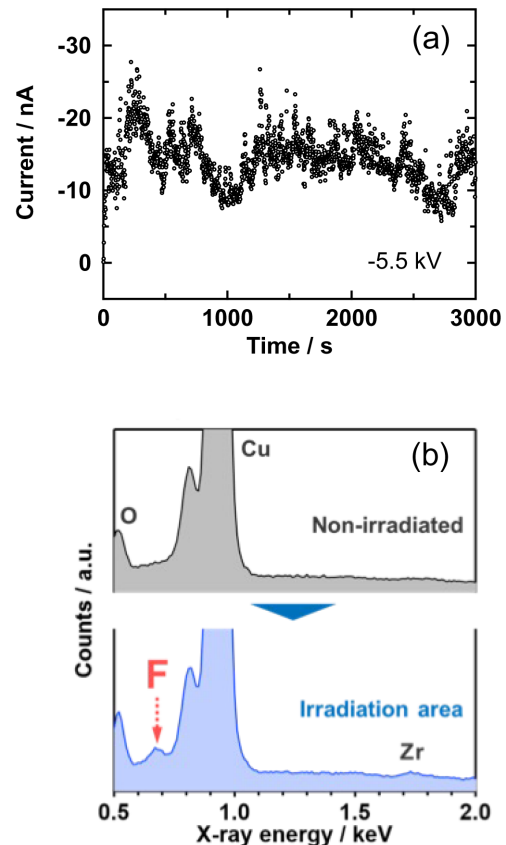


Fig.9 (a) Ion emission current for ZBLAC-5 emitter at 300°C and -5.5kV. (b) EDC spectra of the Cu target substrate for non-irradiated and irradiated area.

ラスからの電界フッ化物イオン放出について検討した。冷却速度が不十分であると結晶が析出し、イオン導電率の顕著な低下に繋がることから、急冷と先鋭化の両方を達成するための新たな手法として予め先鋭化させた金属ロッドをフッ化物ガラス融液に浸漬したのち高速に回転・引き上げる手法を検討し、3600rpm以上の回転速度でガラス化と先鋭化を達成した。また得られたガラスエミッタからのフッ化物イオン放出をターゲット基板のEDS元素分析より明らかにした。ガラスからの電界フッ化物イオン放出は初めての試みで、簡便かつ局所的なフッ化物イオン注入・表面改質技術として引き続き研究を続けていく。

5. 謝辞

本研究は令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて実施したものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) J. P. Blewett, E. J. Jones, *Phys. Rev.*, **50**, 464 (1936).
- 2) F. M. Johnson, “Studies of the ion emitter beta-Eucryptite”, *RCA Review*, Volume XXIII, 427 (1962). (<https://worldradiohistory.com/ARCHIVE-RCA/RCA-Review/RCA-Review-1962-Sep.pdf>)
- 3) A.N. Dargellis, M. Seidl, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4933 (1978).
- 4) Y. Torimoto, A. Harano, T. Suda, M. Sadakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L238 (1997).
- 5) Y. Fujiwara, T. Sakai, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E543 (2003).
- 6) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **419**, 462 (2002).
- 7) Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Adv. Mater.*, **16**, 685 (2004).
- 8) F. Huang, J. Li, H. Xian, J. Tu, J.Q. Sun, S.Q. Yu, Q.X. Li, Y. Torimoto, M. Sadakata, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 114101 (2005).
- 9) Q.X. Li, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, M. Hirano, Y. Torimoto, H. Hosono, M. Sadakata, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4259 (2002).
- 10) C. Song, J. Sun, J. Li, S. Ning, M. Yamamoto, J. Tu, Y. Torimoto, Q. Li, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19061 (2008).
- 11) Y. Daiko, S. Mizutani, K. Segawa, S. Honda, Y. Iwamoto, *Proc. IEEE 16th Int. Conf. Nanotechnol.* 351-353 (2016) (DOI: 10.1109/NANO.2016.7751521).
- 12) Y. Daiko, K. Segawa, S. Honda, Y. Iwamoto, *Solid State Ionics*, **322**, 5 (2018).
- 13) 藤野茂, 日本金属学会誌, **62**, 1, 106 (1998).
- 14) Y. Kawamoto, I. Nohaba, J. Fujiwara, Y. Umetani, *Solid State Ionics*, **24**, 327-331 (1987).
- 15) R. M. Almeida, J. D. Mackenzie, *Am. Inst. Phys.*, **74**, 11, 5954-5961 (1981).