

第 1 章

固体表面の濡れの理論と撥水・撥油のメカニズム

4. 最近の超撥水・超撥油性の定義

前述の通り、これまでの超撥水・超撥油性の定義は、 θ_s の値が 150° を超える表面とされてきた。しかしながら、図5からも明らかなように、見かけの接触角が 150° を超えていても液滴は異なる挙動をとることがある。このような事情から、最近の超撥水・超撥油性の定義は、見かけの接触角の値(θ_s : 150° 以上)に加え、接触角ヒステリシス($\Delta\theta$: $5\sim 10^\circ$ 以下)や転落角(θ_T : $5\sim 10^\circ$ 以下、ただし液滴のサイズは不明)の値も考慮して総合的に評価されるようになってきた²⁰⁾。ただし、これらの数値の科学的根拠は極めて曖昧である。また、測定に用いる液体の表面張力(γ_L)によって表面の撥液性能に大きな差が生じることは言うまでもない。一口に油といってもその種類は様々で、例えば、*n*-ヘプタン($\gamma_L = 20.1$ dyn/cm)とジクロロメタン($\gamma_L = 50.8$ dyn/cm)では30 dyn/cm以上の差がある。そのため、サンプル間の撥液性能の比較を容易にするために、測定には表面張力が十分に低い30 dyn/cm以下の液体(例えば、*n*-ヘキサデカン($\gamma_L = 27.3$ dyn/cm)等)をプローブとして用いるべきとの指摘もある²⁰⁾。最近、Wangら²¹⁾がこれまでに報告されている代表的な超撥油性表面の性能をまとめ比較しているが、30 dyn/cm以下の低表面エネルギー液体に対して前述の定義を満たす事例は極めて少なく、蓮の葉上の水滴のように低表面エネルギー液体が滑落する表面を作製することがいかに困難であるかを窺い知ることができる。

5. 超撥水・超撥油性表面の作製手法概論

防汚性や耐食性といった機能を材料表面に付与することを目的に、これまでに様々な超撥水処理法が開発されている。超撥水化する場合は、図6に示すような様々な手法²²⁾により材料表面を予め微細構造化した後、アルキル基やパーフルオロアルキル基で終端された低表面エネルギー物質で表面を被覆する手法が一般的である。超撥油性を実現する場合にも、超撥水処理と同様に、表面への微細構造の導入が有効であることはよく知られている。しかしながら、油や有機液体自身の低い表面エネルギーのため、蓮の葉上の水滴のように液滴がころころと滑落していく表面の創製はチャレンジングなテーマであり、その報告例は極めて少ない²³⁻³⁷⁾。最近の代表的な超撥液処理(本稿では水、油だけでなく様々な液体をはじく性能を撥液性と示す)とその表面特性を表1に示す^{23,27,30-33,36)}。従来の超撥水処理と同じく、表面の微細構造化と低表面エネルギー化により接触角を極限まで大きくして、液滴と固体表面の接触面積を小さくする手法が主流である。表からも明らかなように、超撥液処理では長鎖有機フッ素化合物が主として用いられていることがわかる。これは、アルキル基終端分子を利用した場合、油をはじめとす

第 2 章

超撥水性表面を形成する材料と表面処理技術

脂/化合物1)が大きくなるとキセロゲル膜の撥水性は低下したが、この比が2程度までは超撥水性となることがわかった(図7)。また、キムワイプで表面を擦っても容易には剥離せず、超撥水性は失われるが接触角が140°程度の撥水性は保持できた。

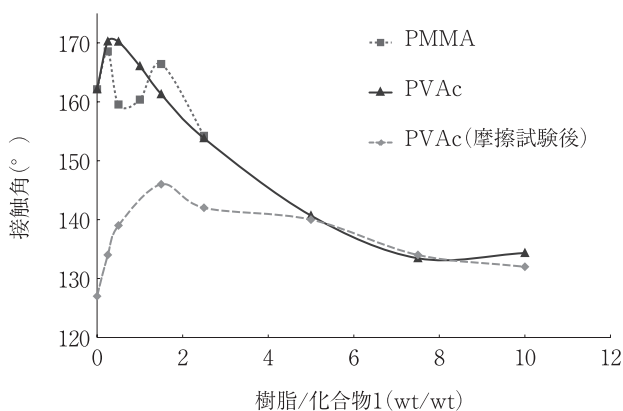


図7 樹脂と化合物1を混合して作製したキセロゲル膜と水との接触角
(膜作製条件: 2-ブタノン(1 mL), 化合物1(20 mg), 35×25 mmガラス板に展開,
摩擦試験: キムワイプ, 荷重100 g/cm², 6往復)

2. 脂肪酸塩ゲル化剤を用いた超撥水膜コーティング¹¹⁾

2.1 脂肪酸塩ゲル化剤とは

第1項で説明した含フッ素ゲル化剤は分子内にフッ素原子を含み、化学的にも疎水性に富む化合物であった。一方で自然界に見られるハスの葉の表面成分にはフッ素原子は含まれず、炭化水素系のワックスによって超撥水性を実現している。筆者らは、フッ素原子を含まないゲル化剤から超撥水膜の作製を目指し、植物油などから容易に合成可能な低分子ゲル化剤である脂肪酸塩に着目し、その中でステアリン酸アルミニウムを検討した。ステアリン酸アルミニウムはアルミニウム1原子につき、ステアリン酸が1~3分子反応した塩であり、塗料、グリース、インク、樹脂添加剤、滑剤、化粧品などにゲル化剤、増粘剤として広く利用されている。また、食品添加剤としての使用も認められており、安全性が高く、環境にやさしいゲル化剤であるといえる。以下に、ジステアリン酸アルミニウム(AIDS)を用いた超撥水膜の作製について紹介する。

2.2 ゲル化溶液の調製とそのコーティングプロセス

AIDSはトルエンやシクロヘキサンなどの無極性溶媒を効果的にゲル化できることが知られ

ラズマ中を輸送し、下部電極にある基板上に堆積し、その表面で反応し移動などを行うことで、ある機能を持った薄膜が形成される。

2. プラズマCVD法による超撥水性薄膜合成プロセス及びその超撥水性メカニズム

前項では、一般的なプラズマCVD法の概要について述べた。本項では、フッ化ビニリデン($C_2H_2F_2$)ガスを用いたプラズマCVD法による超撥水性薄膜合成プロセス⁵⁻⁷⁾について解説し、そのメカニズムについても言及する。

プラズマCVD法に用いる装置は、図1で示したように、平行平板型容量結合型プラズマ装置である。この装置の上部から、C-HやC-Fが二重結合したフッ化ビニリデンガスとアルゴンガスを混合して、全圧力100 Pa程度になるまで流入させる(このガスは、フッ素を含んでいるので、真空ポンプの排気口部分に、除害装置を設置して安全なアルゴンガスのみ大気へ排出する必要がある)。実験では、電極間に50～100 W程度の高周波電力を注入し、プラズマを生成する。また、2～20%の範囲でフッ化ビニリデンガス濃度を变化させる。ガラス基板を図1に示す容器内の下部電極に設置し、製膜時間は30～300秒の範囲で变化させる。

図3にガラス基板上に製膜した超撥水膜上の水滴の様子を示す。このときの条件は、高周波電力100 W、フッ化ビニリデンガス濃度10%、製膜時間300秒、水滴量は約5 μ lである。水滴は、約2 mm直径を持つほぼ球状をしており、約150°の水滴接触角を示している。薄膜は、肉眼で黄土色であった。超撥水性を示す薄膜は、下部電極上のみで観測された。高周波電力を供給している上部電極にも、薄膜が形成されていたが、撥水性を示さなかった。

超撥水性薄膜のメカニズムを明らかにするために、薄膜の表面微細構造や元素結合状態を調査した。具体的には、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy : SEM)による薄膜表面画像解析とフーリエ変換赤外分光(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy : FTIR)分析を実施した。図4に、フッ化ビニリデンガス濃度1%と5%における超撥水性膜のFTIR分析の実験結果を示す。薄膜の膜厚はほぼ100 nm程度であったが、FTIR計測では赤外線が薄膜を透過できなかったため、ガラス基板より薄膜を除去し、KBr粉末を混合したものを測定試料として計測した。いずれの濃度においても、2800～3000 cm^{-1} と1000～1560 cm^{-1} 付近で、それぞれ、C-H結合とC-F結合に起因する吸収がみられる。一方、1575～1690 cm^{-1} 付近で、C-C

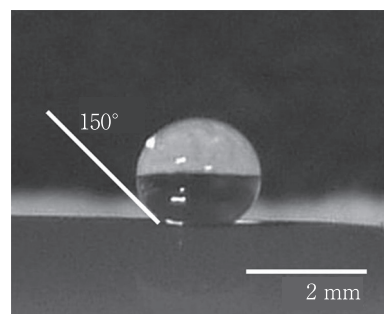


図3 ガラス基板上に製膜した超撥水膜上の水滴の様子

第8節 二酸化チタンとポリテトラフルオロエチレンを用いた 自浄作用を有する超撥水性薄膜の形成

大阪大学 大阪府立大学 亀川 孝
大阪大学 山下 弘巳

はじめに

さまざまな付加価値を持つ機能性材料が日々の生活の場で利用されている。材料表面の特性の制御は優れた材料の設計において重要な課題となる^{1,2)}。材料表面の性質は、濡れ性、摩擦・摩耗、接着・粘着・剥離などの現象と密接な関係を持つ。表面の濡れ性は水滴の接触角により評価されることが多い。滴下した水滴の振る舞いにより親水的な表面と撥水的な表面に大別できる(図1)。潜在的な需要から、親水的もしくは撥水的な表面の設計に関する研究が盛んに行われている。親水的な表面上、特に限りなくゼロに近い水滴接触角を示す超親水性表面上では、水滴が一様に濡れ広がる¹⁻⁹⁾。この性質を巧みに利用し、曇らない鏡やサイドミラーなどが設計されている²⁻⁷⁾。二酸化チタン(TiO₂)薄膜表面は光誘起超親水化特性に基づき、紫外光の照射下で超親水性へと変化することが知られている。適切な波長の光の照射下にて生成する電子と正孔の反応性を利用すると、汚れや悪臭の原因となる微量有機物の分解除去、水や空気清浄化、空中浮遊菌の殺菌などにも効果を発揮する^{4,10-12)}。『光誘起超親水化特性』と『光触媒作用』を併用可能なTiO₂薄膜コーティングにより、汚れず曇らない窓ガラス・鏡などの研究開発が進み、一部では実用化されるに至っている。油污れなどの分解除去は比較的容易に達成でき、親水性・超親水性の利用が求められる機材のメンテナンスフリー化が可能となっている。

一方で、撥水的な表面上、特に水滴接触角が150°以上になる超撥水性表面上では、水滴が球状となり弾かれる(図1)^{2,13-16)}。超撥水性表面は、防水、着雪・着水防止、水の摩擦抵抗低減などに効果を発揮する。超撥水性表面の設計では、表面エネルギーの低減と表面微細構造の構築が重要である。表面エネルギーの小さな物質として、ポリテトラフルオロエチレン

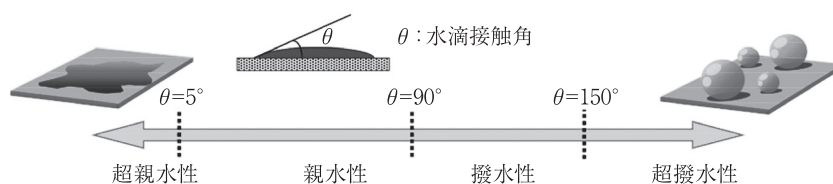


図1 表面の濡れ性の分類と水滴接触角

第9節 微細リンクル加工技術による超撥水性フィルムの作製

富山県立大学 遠藤 洋史

はじめに

ナノ・サブマイクロサイズの微細パターンを有する構造体は、光学・磁気材料からバイオセンサー、ドラッグデリバリーシステムへの応用など多岐にわたる分野で研究・開発が進められている。微細加工プロセスにはエネルギー投入型のレーザー加工をはじめ、電子線リソグラフィ（いわゆるシリコンプロセス）、ナノインプリント技術などのトップダウンプロセスが主流となっている。一方で、微粒子配列に代表される自己組織化プロセスからの微細パターン形成は、工具寸法の制約や回折限界などがあるトップダウンプロセスと比較して有利である。しかしながら、このボトムアッププロセスにおいても大面積化や均質化に課題が残る。これら両プロセスを融合したような技術体系を確立することが良策として考えられる。

本節では上述した融合技術体系として考えることができる微細リンクル加工技術による超撥水性フィルムの作製手法を紹介する。この技術はエラストマー弾性体に『界面不安定性』に基づく表面座屈を誘起して形成する。界面不安定性とは1960年代にM. A. Biotが提唱した等方的圧縮場における弾性力学理論であり¹⁾、生物発生学に至る様々な表面形状転移の共通原理として理解されている。その後G. M. Whitesidesらがポリジメチルシロキサン(PDMS)フィルムへ金属蒸着膜を形成し、2層間の熱膨張・残留応力ミスマッチに起因する界面不安定性の1種である表面座屈を誘起して自発的・幾何学的なリンクルパターンを構築し、材料化学へ展開した²⁾。この研究を契機に、煩雑・多工程を経る従来のトップダウン型微細加工とは異なるアプローチとして、また独特の曲率形状を有するパターン・空間を利用して各種ナノ材料の配列制御や表面機能化など数多くの理論・実践研究が行われている³⁻⁵⁾。PDMSフィルムの伸張→表面改質→解放という一連のプロセスにより多彩な構造形成が可能となる。特に、我々が独自に開発を進めている立体伸張法によるリンクル構造形成を中心にして超撥水性基板への応用について解説する。

1. ワンプッシュ立体伸張法による微細リンクル構造の構築⁶⁾

1.1 球形立体伸張法

図1(a), (b)に本系の立体伸張法による微細リンクル加工過程および伸張部位の拡大写真を



第 3 章

超撥水性＋超撥油性表面を形成する
材料と表面処理技術

第4節 陽極酸化技術による金属表面の超撥水・超撥油化

北海道大学 幅崎 浩樹 中山 勝利

はじめに

固体表面の濡れ性を制御することは、産業や日常生活において非常に重要である。特に、防汚表面やセルフクリーニング表面の構築のため、超撥水表面の作製に関する研究が最近精力的に推進されている。超撥水性を示す表面として最も有名な例の一つに、ハスの葉が挙げられる。降雨の後であってもハスの葉の表面には水滴がほとんど付着していない。このような優れた撥水性は、表面の化学組成と微細な表面形態によるものである。表面の化学組成に加え、特異な表面微細構造が、超撥水性さらには撥油性を表面に付与する上で重要な鍵となる。

人工的な超撥水表面の研究は、ハスの葉のような生物のもつ特徴的な性質を模倣することから始まった。その先駆的な例が、1997年に Tadanaga らが報告した超撥水表面である¹⁾。彼らは、ガラスの表面にゾルゲルコーティングしたアルミナ薄膜を沸騰水処理することで花卉状組織を有するペーマイト表面を作製し、その表面をフルオロアルキルトリメトキシシランでコーティングすることで、超撥水表面を得た。沸騰水処理は、アルミニウムの陽極酸化皮膜の封孔処理として1920年代に開発された技術であるが、これをうまく超撥水表面の作製に利用したものである。また、同時期に Tsujii らのグループは、アルミニウムの陽極酸化を利用してフラクタル表面を作製し、その表面を最表面がトリフルオロメチルグループからなる有機コーティングし、菜種油を含む油に対して接触角120°以上の高い撥油性を示すことを報告している^{2,3)}。これ以降、特に21世紀に入り、超撥水や超撥油表面に関する研究は飛躍的に発展し、現在では年間1000報を超えるほどの論文が発表されている。

アルミニウムや鉄鋼などの金属材料は、建材、自動車、化学プラント、電機産業などにおいて欠かせない材料であり、その表面の防汚化、セルフクリーニング性付与、着雪・着水防止などには多くの関心が寄せられている。本節では、アルミニウムを中心として工業的に広く使われてきた陽極酸化技術を用いた金属表面の微細構造の構築とそれを利用した表面の超撥水・超撥油化について紹介する。

1. 自己組織化多孔質アルミニウム陽極酸化皮膜

金属アルミニウムを硫酸、シュウ酸やリン酸水溶液中で数十Vから百数十Vの電圧を印加

第 4 章

液滴除去性を重視した滑液性表面を形成する材料と 表面処理技術

第1節 動的濡れ性(接触角ヒステリシス)の制御技術

(国研)産業技術総合研究所 穂積 篤

1. 動的濡れ性(接触角ヒステリシス)制御に関するこれまでの研究事例

第1章で、1) 見かけの接触角(静的接触角)の大きさだけでは、固体表面の真の濡れ性を評価することができないこと、2) 動的濡れ性(接触角ヒステリシス)を制御することで液滴の滑落性が向上すること、3) 最近の濡れ性(超撥水・超撥油性)の定義に、接触角ヒステリシスや転落角の値が追加されるようになってきたこと、について述べた。このように、動的濡れ性の評価及び制御の重要性が徐々にではあるが着実に認知されはじめている。本節では、動的濡れ性制御による液滴の滑落性向上に着目した最近の撥液処理の研究動向と筆者らの研究事例について述べる。

1.1 液体膜

液滴の滑落性に着目した撥液処理では、主として液体膜とLiquid-like膜が使用される。表1は食虫植物であるウツボカズラ捕虫器の内壁構造を模倣したSLIPS(Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces)¹⁻¹²⁾の代表的な研究についてまとめたものである。SLIPSはWongら¹⁾により2011年に最初に報告された。彼らはエポキシ樹脂製の多孔質媒体にフッ素系潤滑液(3MTM FluorinertTM FC-70)を充填することで、水、炭化水素系液体、原油、血液等様々な液体や氷に対して優れた滑落性(転落角： $\theta_T < 5^\circ$)と自己修復性を実現した。Maら²⁾はアルミナゲル膜を熱水処理してナノ構造化し、フッ素系潤滑液(Fomblin[®] Y)を充填して透明性の高いSLIPSを作製した。得られた液体膜表面は、水、アセトン、THF、トルエン、*n*-ヘキサデカンに対して接触角ヒステリシスが小さく($\Delta\theta = 3\sim 6^\circ$)、優れた滑落性($\theta_T < 5^\circ$)を示した。タンパク質や指紋も付着しにくく、6ヶ月以上の屋外暴露後も滑落性は変化しなかった。また、Manabeら³⁾は、シリカ(SiO₂)ナノ粒子とキチンナノファイバーを用いた交互積層法により、透明で反射防止機能を持った3種類のバイオミメティクス表面(モスアイ、蓮の葉、ウツボカズラ模倣)を作製し、その表面特性を調べている。モスアイを模倣した表面(表面処理なし)は超親水性と防曇性があり、蓮の葉模倣表面(パーフルオロアルキルシランによる表面処理あり)は超撥水性と霜付着抑制能があった。この蓮の葉模倣表面にフッ素系潤滑液(DupontTM Krytox[®] 103)を充填して作製したSLIPS表面は、優れた滑落性(水： $\theta_T = 10^\circ$ 、油(菜種油、*n*-ヘキサデカン、*n*-オクタン)： $\theta_T = 2\sim 5^\circ$)と霜付着抑制能/除去性があると報告している。こ

第 5 章

静的・動的接触角と付着性の評価方法

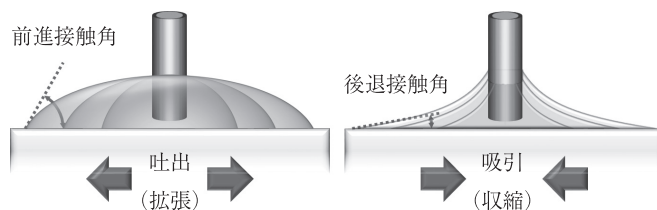


図5 拡張収縮法による動的接触角測定

7. 滑落角と動的撥水性

滑落法において、液滴が滑り始めた瞬間の傾斜角を滑落角(または転落角)という(図4)。液体と固体との付着力が大きければ傾斜角を大きくする必要があるから、滑落角は付着性の評価指標となる。

なお、名称に「角」という文字が入るため混乱しやすいが、滑落角と接触角は全く別の概念である。滑落角は、固体表面を傾斜させたときの傾斜の大小を表す角度であって、ぬれ性に由来して液面と固体面とがなしている角度のことではない。

撥水・撥油性は、文字どおりの解釈としては、固体表面に対する水滴・油滴のはじき具合ということになる。この観点では、撥水・撥油性の評価指標として、一般的には接触角が用いられている。例えばJIS K 2396では「撥水持続性は接触角によって表し、洗浄往復回数50回後の接触角は85°以上とする。」と規定されている。

一方、実用材料では、単に液体をはじくかどうかということよりも、むしろ材料表面からいかに液滴が除去されやすいかが重要な場合が多い。例えば、衣服表面の撥水加工や、自動車のフロントガラスにおける雨滴除去性などである。

この観点による撥水性評価法としては、前述の滑落角が評価指標の1つとして用いられている。つまり、一定量の液滴が、どのくらいの傾斜角で滑り始めるかということによって、液体と固体との間にはたらく付着力の大小が定量化されている。

しかし、この方法でも十分ではない場合がある。例えば自動車のフロントガラスにおける雨滴の除去性能の評価という問題では、フロントガラスの傾斜角はあらかじめ決まっているため、その与えられた傾斜角において、いかに「速やかに」液滴が除去できるかということのほうが重要になる。

この目的のためには、所与傾斜角で液滴を滑落させ、その際の滑落速度や滑落加速度を評価することが必要である。このように、撥水性を時間の関数としてとらえる概念として、「動的撥水性」が提唱されている⁵⁾。