

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04680

研究課題名(和文) タッチパネルや太陽光発電パネルに利用できる超撥水撥油性透光性防汚薄膜の作製

研究課題名(英文) Fabrication of antifouling surfaces which have superhydrophobic and oil-repellent properties for solar panels and electronic touch panels

研究代表者

須崎 嘉文 (Suzaki, Yoshifumi)

香川大学・創造工学部・教授

研究者番号：60206456

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：屋外に設置された太陽光発電パネルについて、表面の汚れにより発電効率が減少する問題がある。また、タッチパネルについて、指脂汚れによりスクリーンの視界が悪化する問題がある。本研究ではこれらの問題を解決するために、透明な基板の透明度を損なわず超撥水性と撥油性をもつ防汚膜を作製した。ガラス基板上にフラクタル微細構造を形成することによって作製した。すなわち、直径100nmの酸化シリコン粒子を配列、大気圧低温プラズマによって透明ZnO薄膜の針状組織を作製、さらに、化学吸着単分子膜で被覆した。超撥水性(水滴接触角;150度)、かつ、透過率約90%を得た。

研究成果の概要(英文)：One problem with outdoor-mounted solar panels is that power generation efficiency is reduced by face plate dirt; a problem with electronic touch panels is the deterioration of screen visibility caused by finger grease stains. To solve these problems, we should fabricate antifouling surfaces which have superhydrophobic and oil-repellent properties without spoiling the transparency of the transparent substrate. In this study, an antifouling surface with both superhydrophobicity and oil-repellency was fabricated on a glass substrate by forming a fractal microstructure. The fractal microstructure was constituted of transparent silica particles 100 nm in diameter and transparent ZnO columns grown on silica particles through atmospheric pressure cold plasma deposition; the sample surface was coated with a chemically adsorbed monomolecular layer. Samples were obtained which had a superhydrophobic property (water droplet contact angle; 150°) and a high average transmittance of about 90%.

研究分野：薄膜表面

キーワード：化学吸着単分子膜 大気圧プラズマ 撥水性 酸化亜鉛

1. 研究開始当初の背景

(1) 太陽光発電パネルの表面が粉塵などで汚れ、発電効率が落ちる問題がある。この解決策には、雨水などによる自浄作用のための超撥水性が重要である。

スマートフォンや情報端末などのタッチパネルディスプレイの使用にあたって画面に指紋や皮脂が付着し、ディスプレイの視認性が悪化する問題がある。この解決には、油分の付着抑制及び拭き取りの容易性のため、表面の撥油性が重要である。

(2) 国内外において撥水性表面を得る研究がなされている。表面の凹凸構造によって撥水性を向上できることが報告されている。例えば、ハスの葉の撥水構造がある。これは、ハスの葉表面が大小の凹凸を組合せた複雑なフラクタル構造である。しかしながら、透光性を得るにはサイズが大きすぎる。一方撥水表面の研究として、フッ素ガスを用いた防汚処理、また、トリフルオロメタニド基(-CF<sub>3</sub>)を利用した表面処理などがある。ところが、平滑表面ではどのような撥水処理を施しても、水滴接触角度の最大限度は理論的に120°であり、撥水性は得られても超撥水性(150°以上)は得られないことが報告された。また、超撥水表面は撥油性もあわせもつことが報告されている。

2. 研究の目的

スマートフォン等のタッチパネルの画面に指紋や皮脂が付着し、ディスプレイの視認性が悪化する問題がある。また、太陽光発電パネルの表面が粉塵などで汚れ、発電効率が落ちる問題がある。これらの問題を解決するには、材料表面には超撥水性を付加することが重要であるが、学術的には、最大の撥水性を示すフッ素樹脂でも平面の接触角は120°前後であり、超撥水性の実現は難しい。さらに、透明性を併せもつには材料を薄くする必要があり、学術的興味も大きい。そこで本研究では、ラズベリー構造(独自のフラクタル微細凹凸構造)と撥水性の機能部位をもつ化学吸着単分子膜(薄さナノメートルオーダー)とを組合せることで、超撥水性(150°以上)及び撥油性(90°以上)を有する透光性防汚薄膜を作製することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、(a)ラズベリー構造と名付けた、透光性を損なわない微小サイズのフラクタル凹凸構造と(b)トリフルオロメタニド(-CF<sub>3</sub>)を機能部位に持つ単分子膜とを組み合わせることに独創性がある。

(a) ラズベリー構造

図3に、試作したラズベリー構造の電子顕微鏡写真を示す。これは、ガラス基板の上に透光性を有する、大(石英粒子、100 nm程度)小(酸化亜鉛、40 nm程度)の凹凸を組合

て作製した複雑な形状で、ハスの葉が水をはじく構造を模したフラクタル構造である。透光性を有する材料を用い、しかも微小な構造のため透光性を損なわない特長がある。

(b) 単分子膜

単分子膜は、撥水性機能部位として-CF<sub>3</sub>をもち、反応部位としてメトキシシリル基をもつ、化学吸着材を材料表面に反応・結合させたものである。密に集合した単分子膜が形成される。酸化亜鉛薄膜表面とも共有結合するため、耐摩耗性に優れる特長がある。

以上(a)、(b)を組合せた構造を試作した。試作構造は可視光に対して透明であり、撥水表面が得られ、オリジナルな構造として特許出願済み※である。

※ 発明者：須崎嘉文 他1名、  
特許公開 2012-220898、特許公開 2012-219004

「耐摩耗性超撥水撥油防汚性ガラスとその製造方法並びにそれらを用いたガラス窓、太陽エネルギー利用装置、光学機器および表示装置」(他1件)

4. 研究成果

(1) 図1に本研究で作製した、ラズベリー構造の概略を示す。直径100ナノメートルの酸化シリコン粒子、大気圧低温プラズマを用いて作製した酸化亜鉛針状組織、および、撥水性部位をもつ化学吸着単分子膜の超薄い膜の組み合わせである。サンプルA、B、Cを作製した。

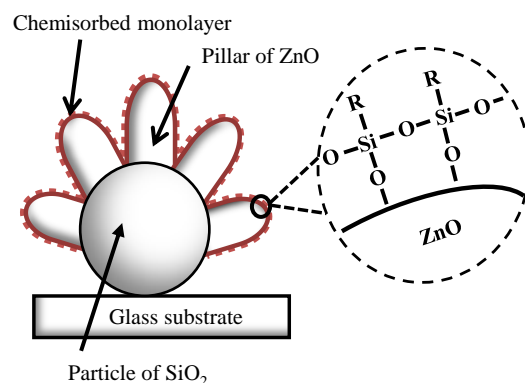


図1 本研究で作製したラズベリー構造

(2) 作製したサンプルについて、透過率スペクトルを測定した。図2に測定結果を示す。A、B、Cともに透過率約90%となった。目的の透過率をクリアしている。

(3) 作製したサンプルについて撥水性、および、撥油性を測定した。それらの結果を表1にまとめて示す。サンプルCにおいて水滴接触角150度をクリアした。この値は、超撥水性である。

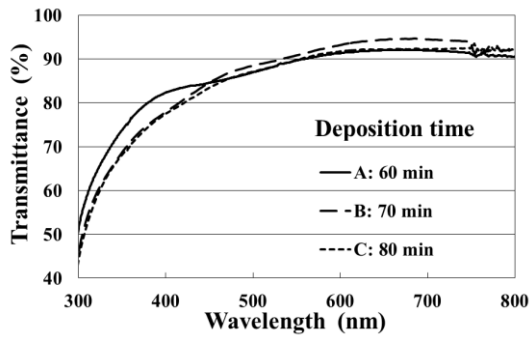


図2 透過率スペクトル

また、サンプルCにおいて油滴接触角 105.7 度を示した。これは、撥油性を示す値である。

表1 水滴接触角および油滴接触角

sample	Deposition time (min)	Water drop contact angle (°)	S.D.	Oil drop contact angle (°)	S.D.
A	60	139.6	1.0	103.3	2.1
B	70	144.0	0.6	105.4	0.8
C	80	150.7	0.7	105.7	1.0

(4) 作製したサンプルA、B、Cについて、高分解能電子顕微鏡観察を行った。図3に示す。サンプルA、B、Cともに表面に凹凸組織がみられるが、特にサンプルCにおいて、凹凸が大きく鋭くなっていることがわかる。この微視組織が大きな超撥水性、および、撥油性を示す要因になったのではないかと考察できる。

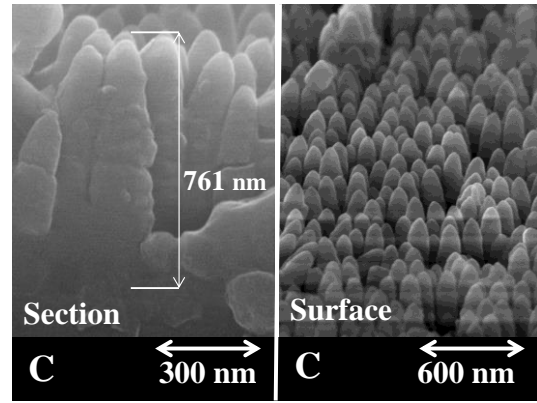
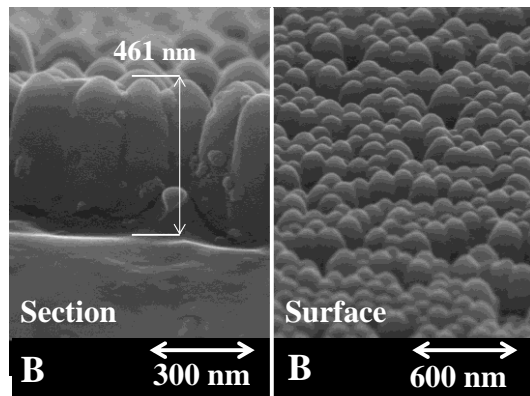
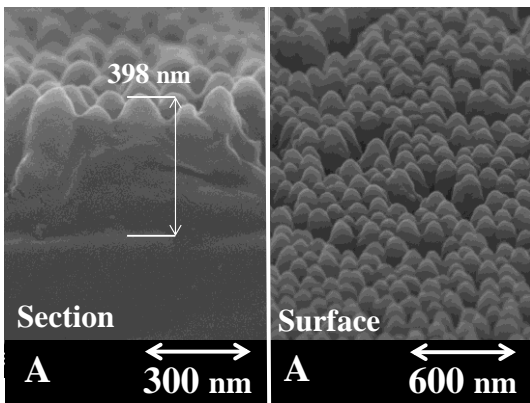


図3 高分解能電子顕微鏡観察

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

1. 馬暁媛、藤堂卓也、須崎嘉文、大気圧低温プラズマを用いて作製した ZnO 薄膜へのヘリウムと酸素のプラズマによる表面処理、精密工学会誌、査読有、84 巻、2018、pp.284-288

2. 馬暁媛、小川一文、須崎嘉文、炭化水素系化学吸着単分子膜の四フッ化炭素プラズマ処理による撥水性単分子膜の作製、精密工学会誌、査読有、84 巻、2018、pp.272-276

3. Xiaoyuan Ma、Takuya Todo、Yoshifumi Suzaki、Post-He Plasma Treatment on ZnO Thin Film Fabricated by an Atmospheric Pressure Cold Plasma Generator、Frontier of Applied Plasma Technology、査読有、Vol.10、2017、pp.22-26

4. Takuya Todo、Toshifumi Yuji、Tomokazu Shikama、Yoshifumi Suzaki、Effect of discharge voltage on the fabrication of ZnO thin films using atmospheric pressure cold plasma、Proceedings of international conference on science, technology & education、査読有、Vol.1、2016、pp.221-224

5. Xiaoyuan Ma、Toshifumi Yuji、Tomokazu Shikama、Yoshifumi Suzaki、Effect of Post-He Plasma Treatment on ZnO Thin Film Fabrication Using an Atmospheric Pressure Cold Plasma Generator、Proceedings of international conference on science, technology & education、査読有、Vol.1、2016、pp.81-84

6. Yoshifumi Suzaki、Xiaoyuan Ma、Toshifumi Yuji、Kenzo Yamaguchi、Effect of Post-Annealing in Nitrogen Gas on the Microstructure of ZnO Thin Films Prepared

Using Atmospheric Cold Plasma, Frontier of Applied Plasma Technology, 査読有、Vol. 9、2016、pp. 61-65

〔学会発表〕（計8件）

1. 須崎嘉文、大気圧低温プラズマを用いた ZnO 薄膜の作製、Cat-CVD 研究会、高松、香川、2017、国内招待講演

2. Yoshifumi Suzaki、Xiaoyuan Ma、Takuya Todo、Fabrication of ZnO Thin films Using Atmospheric Pressure Cold Plasma Generated by Different Discharge Voltages、The 11th International Symposium on Applied Plasma Science、Warsaw、Poland、2017、国際会議口頭発表

3. Xiaoyuan Ma、Kazufumi Ogawa、Yoshifumi Suzaki、Preparation of fluorocarbon chemically adsorbed monomolecular film using CF<sub>4</sub> Plasma and hydrocarbon monolayer、The 11th International Symposium on Applied Plasma Science、Warsaw、Poland、2017、国際会議口頭発表

4. 須崎嘉文、馬曉媛、小川一文、大気圧低温プラズマを用いた防汚性酸化亜鉛薄膜の作製、精密工学会 2017 年秋季大会、大阪大学、大阪、2017、国内全国大会口頭発表

5. Xiaoyuan Ma、Yoshifumi Suzaki、Post-Plasma Treatment on ZnO Thin Films Fabricated by Atmospheric Pressure Cold Plasma、CSW2017、Compound Semiconductor Week 2017、Berlin、German、2017、国際会議ポスター発表

6. Yoshifumi Suzaki、Xiaoyuan Ma、Kazufumi Ogawa、Antifouling transparent ZnO thin films fabricated by using atmospheric pressure cold plasma、Nano Science & Technology-2016、Singapore、国際会議招待講演

7. Yoshifumi Suzaki、Antifouling transparent ZnO thin films fabricated by atmospheric pressure cold plasma deposition、9th international conference on reactive plasma、2015、Hawaii、USA、国際会議ポスター発表

8. Yoshifumi Suzaki、Fabrication of antifouling transparent ZnO thin films by atmospheric pressure cold plasma deposition、37th international symposium on dry process、2015、Amaji、Japan、国際会議ポスター発表

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~suzaki/tinfilm.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須崎 嘉文 (Suzaki, Yoshifumi)

香川大学・創造工学部創造工学科・教授

研究者番号：60206456