

令和 3 年 6 月 26 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06834

研究課題名(和文) 金属酸化物ナノ粒子の自己集積による超親水表面の構築と撥水 - 親水パターンニング

研究課題名(英文) Fabrication of superhydrophilic surface by self-assembly of metal oxide nanoparticles and hydrophilic/hydrophobic patterning

研究代表者

小林 靖之 (Kobayashi, Yasuyuki)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究室長

研究者番号：00416330

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)：粒子径の揃ったナノ粒子集合体を合成し、ガラスやポリマー表面へ固定化して、透明で持続性のある超撥水性コーティングを実現することを目的とした。オゾン酸化法を利用することにより、テンプレートフリーで粒子径の揃ったセリアナノ粒子集合体の合成ができることを確認した。また、ディップコーティングでガラスやポリマー基板表面に粒子を固定化するとともに、撥水化剤として有機ホスホン酸を使用することにより、長期安定性にすぐれた高撥水表面を構築することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体表面の水や油の濡れ性制御は工業的に重要な技術であり、近年では特に超親水や超撥水などの特異表面を簡単に構築するプロセスに注目が集まっている。これらの特性を発現するためには、表面の化学的特性だけでなく、蓮の葉の表面のような凹凸構造を作る必要があるとされている。一般的にこの構造はミクロンオーダーであるため光は透過しないが、本研究では100 nm程度の粒子径分布の小さなナノ粒子を用いて表面凹凸構造を形成して、高い撥水特性と透明性、さらには長期安定性を実現することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Construction of superhydrophobic and superhydrophilic surfaces has many industrial uses. In this study, transparent coating with hydrophobic and hydrophilic surfaces can be prepared on a variety of substrates such as glass, polymer, by adsorption of ceria nanoparticles, which are synthesized by novel ozone oxidation method. In order to provide hydrophobicity for the nanoparticle coatings, several factors (size of nanoparticles, surface density of nanoparticles, types of water-repellent agent) play critical roles. The adsorption technique is a simple and low-cost method to form transparent hydrophobic and hydrophilic surface.

研究分野：表面機能制御

キーワード：超撥水 超親水 ナノ粒子 透明 セリア

## 1. 研究開始当初の背景

固体表面の濡れ性制御は工業的に重要で、印刷、自動車、電気、医療、化粧品など広い分野で関心が持たれている。特に、接触角が  $150^\circ$  以上の超撥水、 $10^\circ$  以下の超親水といった両極端な特性を有する表面について近年精力的に研究され、工業分野にも適用されつつある。一般に、超撥水および超親水を実現するためには、表面の化学的特性の制御、すなわち表面自由エネルギーをコントロールする(化学的因子)ことに加えて、表面の微細な凹凸構造の形成(物理的因子)が必須となる。

超撥水の代表例である蓮の葉の表面には、マイクロメートルスケールの凹凸構造を有し、それにより機能を発揮している。一方でこれらの構造は可視光の波長よりも大きいため、超撥水を示す表面を持つ材料は透明でないことが多い。最近、ナノ粒子を利用して光の波長以下の凹凸構造を有する透明な超撥水表面コーティングが報告されており、さまざまな工学的応用が期待されている。しかしながら、ナノ粒子を固定化するために基板表面やナノ粒子の表面修飾などの多段階の処理が必要であり、簡便な超撥水表面の構築方法が望まれている。そこで、100nm 程度の球状ナノ粒子の簡便な作製方法、自己組織化による表面コーティング方法により、長期安定性に優れた親水撥水化表面の構築を達成すべく本研究を計画した。

## 2. 研究の目的

本研究では、酸化セリウムナノ粒子の自己集積化を利用して、ガラスや高分子フィルム基板上へ微細凹凸構造を有する透明な超親水・超撥水性表面を構築するとともに、超親水・超撥水発現メカニズムについて検討する。また、防曇特性・防汚特性・長期耐久性を調べ、得られるコーティング膜の性能を評価する。さらに、自己組織化膜を利用した超撥水化と光パターンニングを組み合わせて超撥水・超親水パターンを形成し、レジスト露光・エッチング工程不要のプリント配線板の新規作製技術を提案する。

## 3. 研究の方法

### (1) 粒子径の揃ったナノ粒子集合体の合成

ナノ粒子の合成は、水溶液中に溶解したセリウム(III)イオンのオゾン酸化反応による新規な合成法でおこなった。本法は、テンプレートを使用することなく、粒子径の揃った球形の粒子をワンポット合成できる点が特徴である。セリウム塩の種類、温度、オゾンガス濃度などのパラメーターを最適化しナノ粒子集合体のサイズを、30~130nm の範囲で系統的に変化させ、精密なサイズコントロール技術の確立を目指した。

### (2) 自己組織化によるナノ粒子の表面コーティング

得られたセリアナノ粒子は、水溶液中に分散された状態で生成しているが、粒子は正電荷に帯電しており、洗浄したガラス基板、高分子フィルム、高分子繊維表面に、溶液への浸漬プロセスで容易に吸着させることができる。また、サイズの異なる粒子を組み合わせることで、表面特性の向上を試みた。

### (3) 撥水性と光学特性の評価

撥水化剤として、シランカップリング剤および有機ホスホン酸を用いた。有機鎖として長鎖フルオロアルキル基および長鎖アルキル基の2種類を比較した。撥水効果の持続性の確認は恒湿恒湿試験によりおこなった。可視光領域の光学特性は、透過率とヘイズ値により評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 粒子径の揃ったナノ粒子集合体の合成

セリウム含有水溶液にオゾンガスを通気することにより、白色のコロイド溶液が得られた。図1に合成した粒子の一例として粒子径60および120nmのセリア粒子のTEM写真を示すが、テンプレートを使用していないにもかかわらず、球状の粒子が生成することがわかった。粒子の大きさは、合成時の溶液温度、溶質濃度にはほとんど影響せず、オゾンガスの吹き込み時間により決まり、時間に対して粒子径は放物線側に従い、粒子体積は直線的に増加することが分かった。このことは、粒子表面に微細な1次粒子が等方的に成長するモデルによって成長が起こっていることを強く示唆するものである。

X線回折ピークの半値幅から計算したセリア粒子の1次粒子径は3nm程度と計算できた。このことは、格子定数が理論値より大きいこと、ラマンピークのシフトがブロード化すること、理論値より大きな高比表面積を示すこと、からも説明

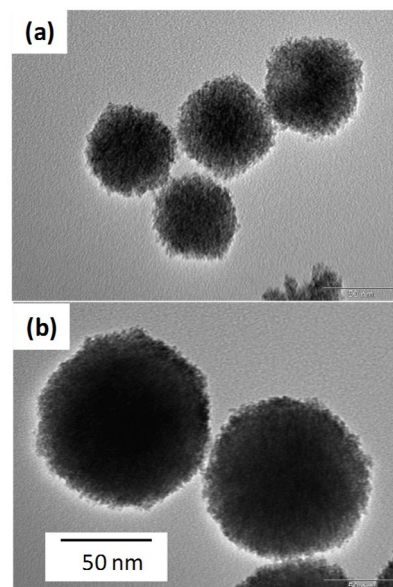


図1 合成したセリアナノ粒子集合体のTEM写真 粒子径(a)60 nm, (b)120 nm

ができた。すなわち、図1の球状粒子は1次粒子径が3nm程度のナノ粒子が集合したナノ粒子集合体であることがわかる。このような粒子径の揃った特異な球状粒子を合成できることが、本法の大きな特徴である。

### (2) 自己組織化によるナノ粒子の表面コーティング

セリア粒子は溶液中で+50mV程度のゼータ電位を示し、適切に表面調整したガラス基板や繊維などの負の表面電位をもつ基板に容易に吸着させることが可能である。粒子が大きなゼータ電位を有することから、基板に吸着した際に粒子が凝集することなく分散した状態で表面に吸着させることができる(図2(a))。また、異なる粒子サイズの粒子を吸着させることも可能となる(図2(b))。この場合、先に大きなサイズの粒子を吸着させ、次いで小さな粒子を吸着させることで、基板表面全体にわたって緻密にナノ粒子を吸着させることができる。ナノ粒子集合体の基板への吸着挙動については、SiO<sub>2</sub>電極を用いた水晶振動子微小天秤(QCM)による測定から、数分以内でナノ粒子の吸着が完了することを明らかにした。

### (3) 撥水性と光学特性

撥水化剤として、長鎖アルキル基を持つオクタデシルホスホン酸(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, ODPA)、および長鎖フルオロアルキル鎖を持つ1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシルホスホン酸(CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, FDPA)を用いた。ホスホン酸を含有するエタノール溶液に浸漬後、150℃で乾燥することにより撥水表面を得た。また、比較のためにシランカップリング剤1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン(CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FAS17)をCVD法により表面コートした。

粒子径70nmのみの粒子で被覆した表面(図2(a))の接触角は125°であり、高い撥水性を示さない。一方、30nmと70nmの粒子を共吸着させた表面(図2(b))では、接触角146°となり高い撥水性を示した。このように、サイズの異なる粒子を組み合わせることで撥水特性が飛躍的に向上することが明らかとなった。

大きな粒子の粒子径サイズを60~120nmに変化させたときの全光線透過率およびヘイズ値を図3に示す。粒子径により全光線透過率とヘイズ値は大きく変化し、全光線透過率は粒子径100nmで最大、ヘイズ値は60nmで最少となった。光学特性は吸着させる粒子サイズに大きく依存し、撥水特性と光学特性を同時に満足するためには粒子サイズの厳密な制御が必要であることを示唆する。

撥水特性の長期安定性を調べるため、恒温恒湿試験をおこなった。図4に撥水化剤としてODPAおよびFDPAを用いた時の接触角の経時変化を示す。試験開始前はいずれの試料も145°程度の高撥水性を示していた。ODPAの場合、恒温恒湿下に暴露することにより撥水性は徐々に低下し、4か月経過後には120°程度にまで低下した。一方、FDPAの場合には接触角の低下は全く認められず高撥水性を維持した。このように撥水化剤としてはフルオロアルキルホスホン酸SAMが優れていることがわかった。

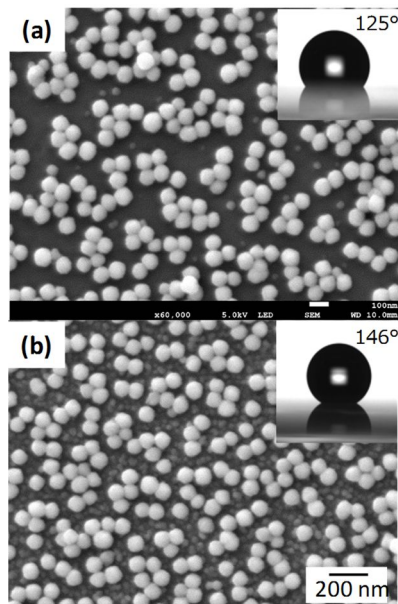


図2 ガラス基板上に吸着したセリアナノ粒子集合体の表面SEM写真と水接触角、粒子径(a)70 nm, (b) 30+70 nm

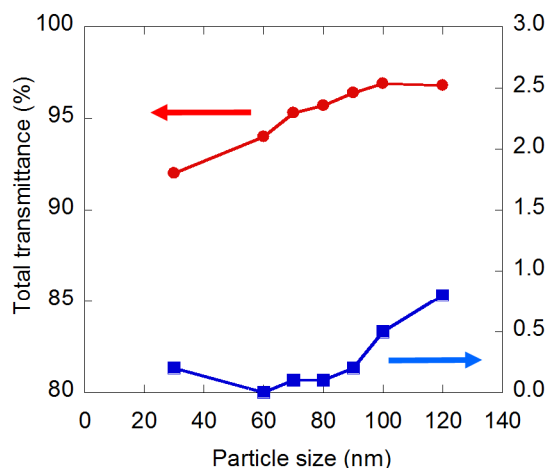


図3 全光線透過率とヘイズ値の粒子径依存性

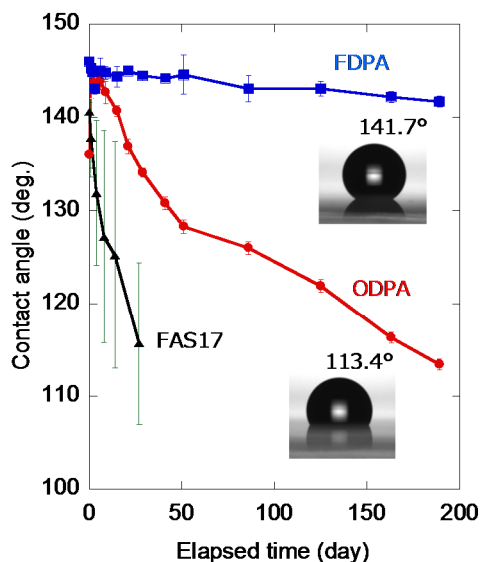


図4 撥水性の長期安定性評価

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yasukawa Akemi, Gotoh Shioka, Kobayashi Yasuyuki, Gotoh Keiko	4. 巻 75
2. 論文標題 UV Shielding Properties of Fabrics Supported by Ceria Particles Prepared Using Ozone Oxidation Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 52 ~ 57
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2115/fiberst.2019-0009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小林靖之, 池田慎吾
2. 発表標題 セリアナノ粒子とホスホン酸SAMによるガラス表面の高撥水特性制御
3. 学会等名 表面技術協会第141回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林靖之, 池田慎吾, 藤原裕
2. 発表標題 粒子径の揃ったセリアナノ粒子による表面メソ構造の構築と超親水・撥水特性
3. 学会等名 表面技術協会第139回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林靖之, 中谷真大, 池田慎吾
2. 発表標題 セリアナノ粒子とホスホン酸SAMによる透明高撥水処理とその耐久性
3. 学会等名 表面技術協会第143回講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

展示会における広報活動 ・JPCA show 2018, 2018年6月7~9日, 東京ビッグサイト 「メソスケール構造制御による超撥水・超親水表面の構築」, 小林靖之, 池田慎吾, 藤原裕
所属組織における成果発表会 ・令和元年度ORIST 技術シーズ・成果発表会, 2019年12月6日, 大阪産業創造館 「ナノ粒子を用いた透明高撥水処理」小林靖之

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	池田 慎吾  (Ikeda Shingo)  (60511152)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員    (84431)	
研究分担者	道志 智  (Dohshi Satoru)  (00393299)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員    (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------