

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05272

研究課題名(和文) 微細凹凸表面構造と化学吸着単分子膜を組み合わせた透光性超撥水性防汚表面加工の開発

研究課題名(英文) Development of transparent antifouling surface with fractal structure using nano-raspberry particles by fabricated by chemically adsorbed monolayers

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：監視カメラ等のレンズ表面への雨滴や汚れの付着、また、スマートフォン等のタッチパネルの画面上の指紋の付着は視認性を悪化させる。また、太陽光発電パネルの表面の粉塵などの汚れは発電効率が落ちます。これらの解決のために、透光性と防汚機能を兼ね備えた超撥水高透明性基材を開発した。微細凹凸表面構造と撥水性フッ化炭素系化学吸着単分子膜とを組み合わせることで、透光性と超撥水性(150°以上)をもつ超撥水高透明性基材を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

直径100ナノメートルのシリカ粒子を用いた微細凹凸構造の上に、大気圧低温プラズマを用いて酸化亜鉛薄膜の柱状構造を組合せた。また、大きさの異なるシリカ粒子を組み合わせた微細凹凸構造を作製した。それら表面にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成することによって超撥水性透光性表面を作製できたことは学術的に意義が大きい。現在、世界におけるスマートフォンの出荷台数は20億台を超えた。これら機器のタッチパネルに防汚表面を提供できることは世界的な波及効果が非常に大きい。また、世界の太陽光発電パネルの出荷量は年々伸びており、防汚表面を提供することで維持コストが低減することから、波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Raindrops and dirt adhere to the lens surface of a surveillance camera. The fingerprint sticks to the touch screen of the smartphone. These are problems because they deteriorate visibility.

The surface of the photovoltaic panel gets dirty with dust. It is a problem because the power generation efficiency decreases. In order to solve these problems, we developed a super water-repellent and highly transparent base material with both translucency and antifouling functions. By combining a fine rugged surface structure (100 nanometers in thickness) and a chemisorbed monolayer (one nanometer in thickness) having a water-repellent functional site, a super water-repellent and highly transparent substrate having translucency and super water-repellency (150 degree or more) was developed.

研究分野：薄膜表面改質

キーワード：超撥水性防汚表面 化学吸着単分子膜 ナノ粒子 微細凹凸表面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

監視カメラ等のレンズ表面に雨滴や汚れが付着すること、また、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することにより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基材表面に汚れが付かなくすること、および、汚れを容易に落とせるようにすることが重要である。それには、透光性と防汚機能を兼ね備えた超撥水高透明性基材を開発することが重要である。しかしながら透明性を維持しながら、同時に防汚性の低表面エネルギー表面を実現することは非常に難しい。一般的に、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(-CF₃)を利用した表面処理などがある。これらの表面処理は透光性を損なわない。ところが、どのような撥水処理を施しても平滑表面では、水滴接触角度の最大限は理論的に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ている。また、撥水性を高めた超撥水表面は撥油性も併せもつことが報告されている。一方、表面に凹凸構造を作製することによって、撥水性を高めまたこれを、フッ素原子による撥水性処理に組み合わせることによって撥水性をさらに高める方法がとられる。凹凸構造の作製には、付着加工やレーザーを用いる方法などが報告されているが、いずれの方法も透光性を損ねるし、もちろん基材の材質によりうまくいかない場合もある。

2. 研究の目的

本研究課題においては、

(1) 微細凹凸表面構造(薄さ約100ナノメートル)と

(2) 撥水性の機能部位をもつ化学吸着単分子膜(薄さ1ナノメートル以下)と

を組合せることで、透光性と超撥水性(150°以上)を有する超撥水高透明性基材を開発することを目的とする。目標値は以下の通り

- ・透過率: 90 %、
- ・鉛筆硬度: 2H以上(耐摩耗性)
- ・水滴接触角: 150°以上(超撥水性)
- ・油滴接触角: 90°以上(撥油性)

3. 研究の方法

(1) 微細凹凸表面構造(薄さ約100ナノメートル)の実現

ハスの葉表面は、大小の凹凸を組合せた複雑なフラクタル構造である。また、その表面を油分で覆うことによって、凹凸と合わさって水をはじく性質をもつ。しかしながら、その凹凸はマイクロメートルオーダーであり、サイズが大きすぎるため、透光性が得られない。本研究課題では、この形状を模しながらサイズを小さくした微細な凹凸構造を実現する。具体的には、石英(SiO₂)微細粒子(例えばφ100 nm、φ50nm、φ12 nm)を基材表面に配置固定し微細凹凸構造を形成する。微細粒子の配置固定には、本研究室所有のディップコーティング法を用いる。柱状の酸化亜鉛薄膜については本研究室所有の大気圧低温プラズマ装置を用いる。

(2) 撥水性機能部位をもつ化学吸着単分子膜(薄さ1ナノメートル以下)の形成

基材表面にトリフルオロメタニド基(-CF₃)を配置するために、本研究課題の独自技術として、基材最表面に化学吸着単分子膜を形成する。化学吸着単分子膜とは、撥水性機能部位として-CF₃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。膜厚は1 nm以下であり、下地の微細凹凸形状を損なわず、分子が密に集合した超薄膜が形成できる。石英、ガラス、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。

4. 研究成果

(1) シリカ粒子による微細凹凸構造 + ZnO 柱状組織 + フッ化炭素系化学吸着単分子膜

図1に示すように、シリカ粒子をガラス基板上に配列し、その上に、大気圧低温プラズマ成膜装置を用いて、柱状のZnO薄膜を成膜することで微細な凹凸構造の形成を行った。さらにその微細凹凸構造の上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を形成することで透光性防汚薄膜を作製した。水滴接触角、油滴接触角、可視光透過率の評価を行った。

試料作製方法を以下に列記する。

(a) シリカ粒子の配列

シリカ粒子の配列には、ディップコーティング法を用いた。シリカ粒子混合液(0.17~33.3 vol%)にガラス基板を浸漬し、引き上げ速度0.1 mm/sで引き上げることで、基板へ粒子を配列した。

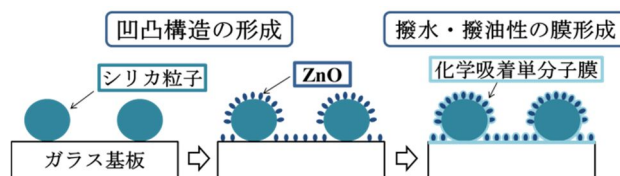


図1 透光性防汚薄膜作製の概略

(b) ZnO薄膜の作製

大気圧低温プラズマ装置を用いて、ZnO薄膜を成膜した。原材料にはZn-MOPD(C₁₈H₃₀O₆Zn)を用いた。成膜条件は基板温度400℃、放電電圧1 kV、基板移動距離10 mm、成膜時間10、30、60 minとした。

(c) 化学吸着単分子膜の成膜

末端がメトキシシリル基で、機能部位がフッ化炭素系の吸着液に1時間浸漬し、大気中で一日乾燥させることで単分子膜の形成を行った。

(d) 試料の評価

自動接触角計(協和界面化学株式会社製、CA-VP150)を用いて、ZnOの成膜部と非成膜部の水滴、および、油滴接触角を測定した。分光光度計(島津製作所製、UV-3150)を用いて透過率を測定した。電界放出型走査型電子顕微鏡(HITACHI製、S-900)を用いFE-SEM観察を行った。

結果と考察について以下に述べる。

シリカ粒子濃度とZnO成膜時間に伴う水滴、および、油滴接触角の変化を図2、図3に示す。ZnOを成膜することで水滴接触角は増加した。ZnOの微細凹凸の導入によって撥水性が向上したと考えられる。また、粒子濃度1.67 vol%の試料において水滴接触角の最大値158.9°を得た。一方油滴接触角では、ZnO成膜による撥油性の向上は見られなかった。粒子濃度8.33 vol%、成膜時間60 minの試料において、油滴接触角の最大値84.3°を得た。ZnOを成膜していない試料部では、粒子濃度16.7 vol%の試料において油滴接触角の最大値111.7°を得た。

粒子濃度 1.67 vol%の試料について、ZnOの成膜時間と水滴接触角および可視光領域の平均透過率との関係を表1にまとめて示す。成膜時間 10 minの時 90.4%の高い平均透過率を得た。30 min, 60 minでは、膜厚が増加したことで、平均透過率が減少したと考えられる。

粒子濃度 1.67 vol%および 33.3 vol%の基板にZnOを10 min成膜した試料のFE-SEM観察を図4(a)、(b)にそれぞれ示す。粒子がまばらに分布している場合の方が水滴接触角が高いことがわかる。

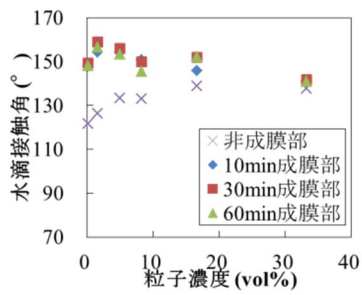


図2 水滴接触角の変化

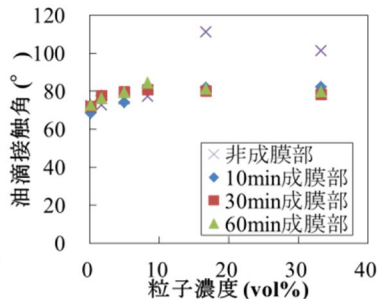


図3 油滴接触角の変化

表1 成膜時間と水滴接触角および平均透過率の関係

成膜時間 (min)	10	30	60
水滴接触角 (°)	154.3	158.9	156.7
平均透過率 (%)	90.4	80.2	83.1

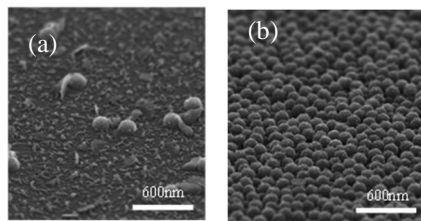


図4 粒子濃度(a)1.67 vol%および(b)33.3 vol%の基板にZnOを10 min成膜した試料のFE-SEM観察

以下の結論を得た。

粒子濃度1.67 vol%でシリカ粒子を配列した基板にZnOを10 min成膜した試料において水滴接触角154.3°、可視光領域の平均透過率90.4%となり目標を達成した。今後は、油滴接触角を高める必要がある。

(2) 大きさの異なるシリカ粒子+フッ化炭素系化学吸着単分子膜

図5に示すように、シリカ粒子によって凹凸構造をガラス基板上に形成し、その上にフッ化炭素系化学吸着単分子膜を成膜して低表面エネルギー化することで、透光性防汚薄膜を作製した。水滴接触角、油滴接触角、可視光透過率の評価に加え、耐摩耗試験を導入し、薄

膜表面に往復摩擦を行った後に接触角の低下を観測することで、薄膜の耐久性の評価を行った。表2に示す、典型的な3種の条件を用いて凹凸条件の試料を作製し評価を行った。

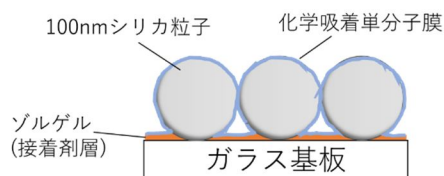


図5 透光性防汚薄膜の模式図

表2 各試料の凹凸作製条件

試料	凹凸作製条件
A	100 nm シリカ粒子配列(密と疎)
B	100 nm、12nm シリカ粒子混合配列 (粒子数比率 1 : 50 及び 1 : 150)
C	100nm シリカ粒子配列後、 CF ₄ プラズマエッチング処理

以下に微細凹凸構造の形成について述べる。

試料(A)、(B)では、シリカ粒子による凹凸を形成するために、粒径100 nmや12 nmのシリカ粒子分散溶液に溶媒のエタノールやイソプロパノール、粒子バインダーのポリシロキサン系溶液(コルコートPX)を加え、シリカ粒子混合液を作製した。ディップコーターを用いて、シリカ粒子混合液にガラス基板を浸漬し、速度0.2 mm/sで引き上げることで、粒子を配列した。その後、電気炉を用いて500 °C、30分間で基板を加熱し、粒子を固定化した。試料(C)では、試料(A)と同様にシリカ粒子を配列した後、CF₄ガスと酸素混合のプラズマエッチングを行うことで、微細凹凸構造の形成を行った。

表3に化学吸着溶液の組成条件を示す。化学吸着溶液に基板を1時間浸漬し、大気中で24時間乾燥させることで化学吸着単分子膜の形成を行った。

表3 化学吸着溶液の組成条件

用途	試薬名	濃度	分量
吸着液	TSL-8233	0.1 M	2.5 mL
溶媒	アクアソルベント G-21	—	50 mL
触媒	テトラクロロシラン	0.01 M	0.3 mL

透光性評価には、分光光度計を用いて透過率を測定した。可視光域の波長380 nmから800 nmの範囲で平均透過率を算出した。撥水・撥油性評価には、自動接触角計を用いて、水滴・油滴接触角測定を行った。耐摩耗性評価には、往復摩耗試験機を用いて、薄膜表面に摩擦負荷を加えた。一定の摩耗回数ごとに水滴・油滴接触角測定を行い、接触角の低下を観測することで耐久性を評価した。表面凹凸構造の観察には、電界放出型走査型電子顕微鏡を用いて、薄膜表面を観察した。

以下に結果について述べる。試料(A)、(B)、(C)の全試料で可視光域の平均透過率は90 %を超え、十分な透光性が得られた。最高値は実験(B)100 nm、12 nm粒子数比率1 : 150試料の95.5 %であった。

次に、水滴・油滴接触角測定結果について述べる。図6~10に試料(A)、(B)、(C)の水滴・油滴接触角測定結果を示す。耐摩耗試験前においては、水滴接触角の最大値は試料(C)のCF₄エッチング時間60 s試料の142.0 °で油滴接触角の最大は試料(A)の100 nmシリカ粒子密試料の109.1 °であった。耐摩耗試験を行うと、試料(A)、(C)では接触角が著しく低下した一方、試料(B)の100 nm、12 nm粒子数比率1 : 150試料では、摩耗回数1000回後においても水滴接触角は134.9 °、油滴接触角は90.8 °と摩耗前からの低下は1 °程度に抑えられ、極めて高い耐摩耗性を示した。

次に表面の微細凹凸構造のFE-SEM観察結果について述べる。図11、図12に摩耗前における試料(B)及び、試料(C)のCF₄エッチング時間60 s及び、120 s試料のFE-SEM観察結果を示す。図7より、100 nm、12 nm粒子数比率1 : 150試料では、100 nmシリカ粒子が密に配列されている隙間を12 nm粒子が埋めるように配列されていることが分かる。図12より、CF₄エッチングによって、シリカ粒子間に微細な凹凸構造が形成されている様子は見られなかった。

以下に考察を述べる。試料(B)の100 nm、12nm粒子数比率1 : 150試料で極めて高い耐摩耗性を示した要因は、100 nm粒子間を埋める多量の12 nm粒子の存在により、接着剤と粒子の接触面積が増大したことで、より強固に接着できたためと考えられる。

試料(C)では、図10より、CF₄エッチングは接触角の増減に関係しているように見えるが、図12のFE-SEM観察結果より、CF₄エッチングによって、シリカ粒子間に微細な凹凸構造が形成されている様子は見られない。しかし、図12の2つの試料SEM画像を比較すると、エッチング時間120 sより、60 s試料の方がシリカ粒子の配列密度が高いことが分かる。今回の接触角の違いは、CF₄エッチングによるものではなく、シリカ粒子の配列状態に起因するものだと考えられる。

以下に結論を述べる。

目標の平均透過率90 %以上、摩耗試験後における水滴接触角120 °以上、油滴接触角90 °以

上の透光性防汚薄膜を作製できた。しかし、摩耗前における水滴接触角 150° 以上、油滴接触角 120° 以上を達成することはできなかった。今後、シリカ粒子膜のディップコートや CF_4 プラズマエッチングの最適条件を検討し、微細凹凸構造を形成することで達成できる可能性があると考えている。

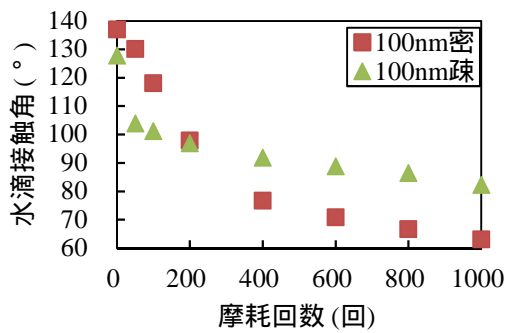


図6 実験(A)の水滴接触角測定結果

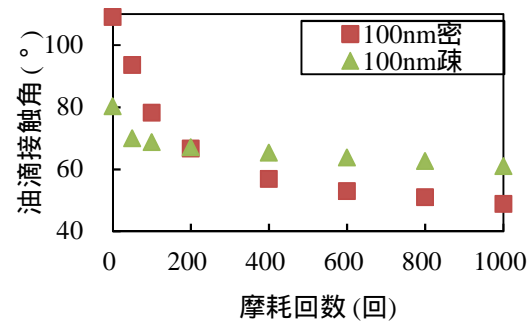


図7 実験(A)の油滴接触角測定結果

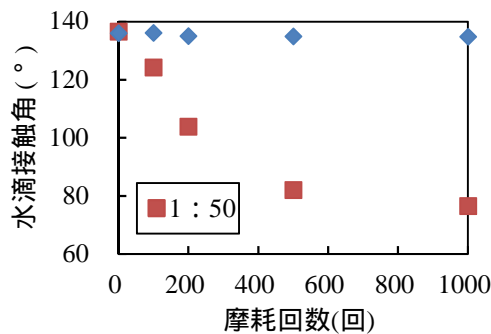


図8 実験(B)の水滴接触角測定結果

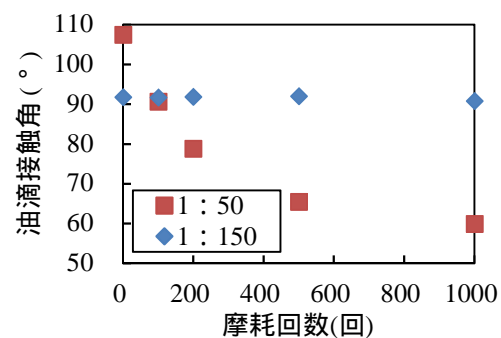


図9 実験(B)の油滴接触角測定結果

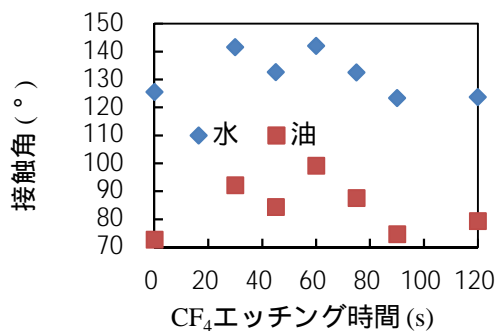


図10 実験(C)の水滴・油滴接触角測定結果

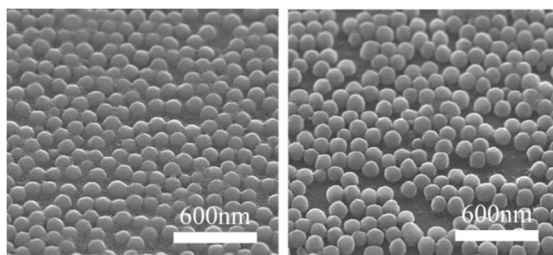


図11 実験(B)100nm、12nm粒子数比率1:150(左図)及び、1:50(右図)の表面凹凸構造

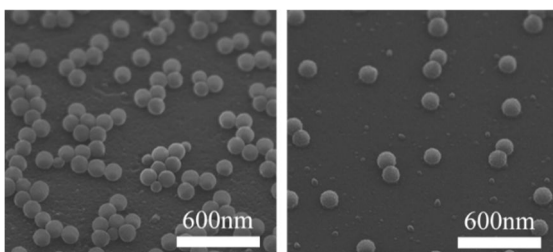


図12 実験(C)エッチング時間60s(左図)及び、120s(右図)の表面凹凸構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 須崎嘉文、掛川寿夫	4. 巻 29
2. 論文標題 水中で発生させたHeとO ₂ の混合ガスの大気圧低温プラズマによるホルムアルデヒド水溶液の分解	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 プラズマ応用科学	6. 最初と最後の頁 35-38
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Teruyoshi Sasaki, Yusuke Horino, Tadashi Ohtake, Kazufumi Ogawa and Yoshifumi Suzaki	4. 巻 10
2. 論文標題 A Highly Efficient Monolayer Pt Nanoparticle Catalyst Prepared on a Glass Fiber Surface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 472-1, 472-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

1. 著者名 Teruyoshi Sasaki, Kazufumi Ogawa, Yoshifumi Suzaki	4. 巻 5
2. 論文標題 Preparation of nano-raspberry particles using chemically adsorbed monolayers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 2067, 2074
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

1. 著者名 Teruyoshi Sasaki, Kazufumi Ogawa, Yoshifumi Suzaki	4. 巻 March 2020
2. 論文標題 Preparation of nano-raspberry particles using chemically adsorbed monolayers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MRS Advance	6. 最初と最後の頁 pp.1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐々木映徳、犬間萌恵子、大竹忠、小川一文、須崎嘉文	4. 巻 68
2. 論文標題 末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜形成における新規触媒の研究	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本材料学会誌	6. 最初と最後の頁 498 ~ 505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/j sms.68.498	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------