

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655095

研究課題名(和文)高耐久性超撥水階層表面

研究課題名(英文)High resistant superhydrophobic hierarchic surface

研究代表者

石井 大佑 (Ishii, Daisuke)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60435625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、太陽電池パネルや自動車のフロントガラス等に用いられている超撥水表面の耐久性を革新的に向上させることを目的とする。マイクロメートルスケールの周期構造をもつ多孔質膜の一部の孔内部に保護層となる頑強な高分子材料を導入し、次いで、多孔質膜を二枚に割くことで無数の柱状構造から成る超撥水構造層を形成した。保護層である頑強な高分子のドーム構造は、超撥水柱状構造中にマイクロメートルオーダーの間隔で分布しており、その割合を制御することで、超撥水表面の耐久性が向上した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is preparation of high resistant superhydrophobic hierarchic surfaces which are used at solar panels and a front glass of a car. To fabricate the hybrid surface of hydrophobic pillar structure arrays and protection micro-domain of engineering plastics enabled us to obtain high resistance of strong water repellency toward to external mechanical rubbing treatment.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：表面・界面物性 複合材料・物性 超撥水

### 1. 研究開始当初の背景

水分を強力にはじく超撥水表面は、学術的な表面科学分野における研究対象の枠を超え、滑水性、撥油性、防汚性、透湿性、帯電防止性などの表面特性をも併せもつ機能材料として、エレクトロニクス用部材、建築資材、工業材料、化粧品、日用品など様々な分野での応用が期待されている。自然界には蓮の葉(植物)や蝶の羽(昆虫)に代表されるように、疎水性の分泌ワックスと表面微細構造により超撥水性をもつ表面が存在する。これらの表面構造を模倣し、表面自由エネルギーの低い材料(フッ素系高分子等)からなる表面微細構造を、結晶成長やリソグラフィにより作製することで、接触角 150 度以上の超撥水表面を得ることができる。しかし、加工性に優れた素材で表面微細構造を作製した場合、微細構造の強度が低いために壊れやすく、超撥水性の耐久性が悪いという欠点がある。この問題を回避すべくシリコンウエハ等の頑強な素材で表面微細構造を作製し、表面自由エネルギーを低下させるために疎水性分子をシランカップリング等で表面修飾する方法があるが、被覆した修飾分子がダメージを受けることで剥げるといった問題が生じる。

超撥水表面の研究は、加工性の優れた材料でより微細な表面構造を作製し、強力に水をはじく機能を向上させる方向と、頑強な素材の微細構造を作製し、表面エネルギーの低い物質で表面修飾することで丈夫な超撥水表面を得る方向の二通りが主流である。前者では、加工性と耐摩耗性が相反的な関係にあり、両立することは困難であるため、加工性に特化した微細構造作製技術の研究が多い。例えば、微細ナノ構造をボトムアップで作製した表面では、水滴接触角 178 度の全くぬれない超撥水表面になるというように、耐久性は度外視で高い水滴接触角を得ることが目的である。後者では、シリコンウエハ等のトップダウン加工によって得られる微細構造を、表面自由エネルギーの低いフッ素系化合物で修飾する研究が多く、トップダウン加工技術による微細化や修飾する化合物の開発に関する研究が多い。しかし、硬い材料の微細構造は、構造的にもろくなりやすく、また、微細にするほど表面修飾の精度も落ちる傾向にあり、超撥水構造の耐久性の解決策には結びついていない。このような耐久性向上の行き詰まり感からか、近年の超撥水表面についての研究は、吸着性や感応性などの新しい機能を付与した機能性超撥水表面へと展開している。しかし、それらを含めた実用面を考えると、超撥水構造の耐久性は必要不可欠な因子であり、高耐久性超撥水表面が切望されている現状にある。

### 2. 研究の目的

これまでに、疎水性高分子からなる撥水性針状構造と親水性金属からなる水滴親和性

ドーム構造をマイクロメートルスケールで複合させ、液滴吸着可能な超撥水表面が作製できることを見いだしている。本研究では、加工性の優れた高分子材料から成る表面微細構造層と、耐久性の優れた頑強なエンジニアリングプラスチックからなる表面微細構造保護層とが階層的に複合化した表面を作製し、高耐久性と超撥水性を併せもつ表面を創成する(図1)。具体的には汎用性の高いポリスチレンなどの疎水性高分子から成る微細針状構造と、エポキシ樹脂などの耐久性の高い高分子から成る針状構造よりも高さのある突起構造とを併せもつ微細階層凹凸表面を作製し、その超撥水性および耐摩耗性、超撥水性の耐久性を評価する。本手法で作製できる高耐久性超撥水階層表面は、階層構造をもつ表面微細構造由来の超撥水性という学術的にも新規な表面で、耐久性という産業界の要望を満たすことができる画期的な表面になり得る。

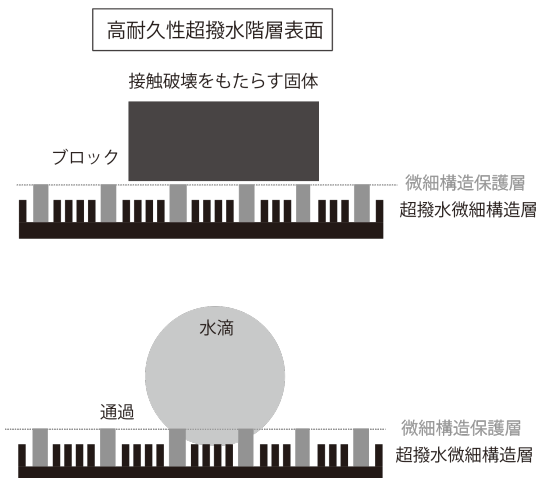


図1. 本研究で作製する高耐久性超撥水表面のモデル図

### 3. 研究の方法

保護層と超撥水構造層の階層構造をもつ表面は、次の手順で作製する。ナノ～サブマイクロメートルスケールの周期構造をもつハニカム状多孔質膜の一部の孔内部に保護層となる頑強な高分子材料を導入する。次いで、ハニカム状多孔質膜を二枚に割くことで無数の柱状構造から成る超撥水構造層を形成する。保護層である頑強な高分子のドーム構造は、超撥水柱状構造中にマイクロメートルオーダーの間隔で分布しており、その割合は導入する孔の割合を制御することで調節する。まず、超撥水階層構造の作製プロセスを確立し、表面ぬれ性評価や摩耗試験等の物性を測定した。次いで、物性評価に基づく構造の最適化を試み、耐久性に優れた構造の決定、および、耐久性評価を行った。

### 4. 研究成果

1) 超撥水階層構造作製プロセス  
規則的なマイクロメートルスケールの空

孔を有するポリスチレン系などの汎用高分子から成るハニカム状多孔質膜を出発材料とし、水溶性エポキシ溶液(システムスリー)に浸漬後に加熱し、孔内のぬれ性を変化させて一部の孔内に溶液を浸透させた。紫外線照射または加熱により孔内の高分子を硬化させた後、ハニカム膜を割く工程により、規則的な高分子柱状構造中に硬化した高分子がドーム状に分布している微細階層構造を得た。得られた微細階層構造をもつ表面の走査型電子顕微鏡像を図2に示す。エポキシ樹脂の保護層が超撥水性ポリスチレンピラー中に点在していることが確認できた。

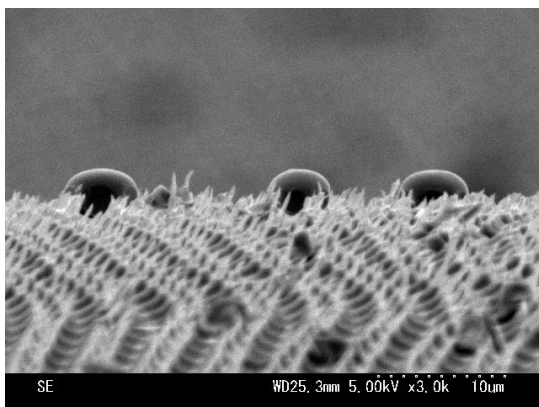


図2. 微細階層構造をもつ表面の走査型電子顕微鏡像

## 2) 超撥水階層構造の表面ぬれ特性

作製した微細階層構造の超撥水性を自動接触角計で測定可能な静的接触角・動的接触角・転落角により評価した。その結果、エポキシ保護層を形成している構造の割合が、単位面積あたり0%から50%に増加しても、静的接触角は150度以上であり、超撥水性は損なわれないことが明らかとなった。これは、エポキシ樹脂自体も疎水性であり、その割合が増加しても、ポリスチレンピラーアレイ構造の撥水性に影響を与えないことを意味している。また、転落角を測定した結果、ほとんど変化しなかった。これも上記と同様の結果であると言える。

## 3) 超撥水階層構造の耐久性

作製した微細階層構造の超撥水性の耐久性評価を行った結果、エポキシ保護層を形成している構造の単位面積あたりの割合が増加することで耐摩耗試験後の接触角の低下が少ないことがわかった。これは、保護層の頑強性が影響しており、保護層が摩耗消費する能力を構造の単位面積あたりの割合で制御できることを意味している。また、全く無い場合に比べて、少しでも保護層が存在する場合は、耐久性を付与できることも明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1) Daisuke Ishii, Masatsugu Shimomura “Facile preparation of ordered convex and concave metallic layers molded from air pocket arrays” Mater. Lett., 2013, 96, 218-220.

2) Daisuke Ishii, Masatsugu Shimomura “Wettability of Biomimetic Metal-Dome and Polymer-Pillar Hybrid Structured Surfaces Regulated by the Metal-Dome Density” Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 2012, 37(4), 537-539.

3) Daisuke Ishii, Akihiko Takahashi, Masatsugu Shimomura “Biomimetic Hydrophilic-Hydrophobic Hybrid Polymer Structured Surfaces Having Both Superhydrophobicity and Strong Water Microdroplet Adhesion” Chem. Lett., 2012, 41(10), 1276-1278.

4) 石井大佑 「自己組織化によるバイオミメティック金属-高分子複合吸着性超撥水表面の創成」 高分子論文集, 2012, 69(10), 588-597.

〔学会発表〕(計 11 件)

1) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, “Biomimetic Superhydrophobic Surfaces having Gradients of a Droplet Adhesion Property Prepared by Self-Organization” SPIE Smart Structures/NED, San Diego, USA (2012.3.14)

2) Akihito Takahashi, Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Biomimetic Approach for Multi-Responsive Water Microdroplet Adhesions on a Superhydrophobic Surface, SPIE Smart Structures/NED, San Diego, USA (2012.3.14)

3) 石井大佑 「高分子微細構造の超撥水性について」 数学協働プログラムワークショップ 表面微細構造の学理の探求 (北海道大学、2014年2月23日)

4) 石井大佑 「表面構造を利用した液体操作技術の構築 -撥水性・吸着性・ガスバリア性-」 次世代接着材料研究会 PART IV (名古屋工業大学、2014年1月29日)

5) Daisuke Ishii, “Biomimetic Adhesive Superhydrophobic Surface for Water Droplet Manipulation” The 15th International Conference on Biomedical Engineering (ICBME 2013) (Singapore, December 5, 2013).

6) 石井大佑 「高分子微細構造を利用したバイオミメティック液体操作」 2013 年度構造色研究会（大阪市立科学館、2013 年 10 月 26 日）

7) 石井大佑 「高分子微細構造を利用したバイオミメティック液体操作」 H25 年度東海高分子研究会（長良川観光ホテル石金、2013 年 9 月 27 日）

8) 石井大佑 「高分子複合超撥水微細構造によるバイオミメティック液滴操作」 第 62 回高分子討論会（金沢大学、2013 年 9 月 11 日）

9) Daisuke Ishii, Masatsugu Shimomura, "Water Droplet Handlings on High Adhesive Superhydrophobic Surfaces" The 7th World Congress on Biomimetics, Artificial Muscles and Nano-Bio (BAMN2013) (Jeju Island, South Korea, August 28, 2013).

10) 石井大佑 「高分子微細構造を利用したバイオミメティック液体操作」グリーンサイエンス講演会 2013（高知大学、2013 年 6 月 7 日）

11) 石井大佑 「表面微細構造が生み出す特異的な表面濡れ特性；撥水性と吸着性」表面技術協会 第 127 回講演大会(日本工業大学、2013 年 3 月 18 日)

〔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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石井 大佑（名古屋工業大学）

研究者番号：60435625