

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360272

研究課題名(和文) 水を利用した酸化物固体表面の撥水処理技術の機構解明と応用

研究課題名(英文) Effects of water vapor treatment for the wettability conversion to hydrophobicity on the surface of oxide materials

研究代表者

中島 章(Nakajima, Akira)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00302795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：各種酸化物表面が水蒸気処理を行うことで優れた撥水性能を示すようになる機構を検討した。その結果、この処理では水蒸気的作用により酸化物表面の結合が緩和し、そこにシロキサン等の撥水性を示す有機物が付着することにより撥水化することが判った。水蒸気処理の効果は基材である酸化物の種類に依存し、末端にカルボキシル基や水酸基を持つシロキサンやシランを用いた撥水処理に対して特に有効であった。水蒸気処理は、表面の凹凸が多い酸化物や、多孔質の酸化物の撥水処理の際に、真空紫外光照射よりも効果的な前処理方法になる可能性が高い。水蒸気処理後に撥水処理を行った多孔質ガラスは、超撥水性となり、優れた静的/動的撥水性を示した。

研究成果の概要(英文)：Effects of water vapor treatment (WVT) on the oxide surface for the wettability conversion to hydrophobicity was investigated. Experimental results revealed that this treatment deteriorates bondings of oxide surface with forming adsorption sites such as OH groups for various hydrophobic agents with OH and COOH groups. The effectiveness of this treatment depends on both oxide materials and the surface modifiers. Comparative study between WVT and vacuum-UV illumination suggested that the WVT is more effective to rough oxide surface or oxide porous materials than vacuum-UV illumination. The hydrophobic porous glass prepared through this treatment became a superhydrophobic material and exhibited excellent static and dynamic hydrophobicity.

研究分野：工学

キーワード：撥水 濡れ 水 表面

1. 研究開始当初の背景

撥水処理は、固体と水や様々な物質との相互作用を低減できるため、防滴や着雪着氷防止、防汚、潤滑性向上など様々な目的で用いられている。ガラスに代表される金属酸化物は、元素間のイオン結合性の割合が大きいため結合が強く、このため融点や強度が高く、表面エネルギーが高い。このような材料の撥水処理は、一般にポリマーやワックス、界面活性剤、シランなどをコーティングすることで実施されるが、簡便なプロセスで、透明かつ耐久性の高い撥水性能を金属酸化物に付与する技術は、現在も多くの分野で求められている。

申請者は水蒸気雰囲気で行うことで透明で耐久性のある撥水処理を、金属酸化物に実施できることを見出した。この手法は、薄膜、繊維、粉への適用が可能であり、粉の成形体においては表面が超撥水化する。しかしながらこのプロセスの詳細は明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

本研究では水蒸気を暴露することにより、各種の酸化物表面が優れた撥水性能を示すようになるメカニズムを明らかにするとともに、当該プロセスの適用範囲を明確にすることを目的として行われた。更に水蒸気処理した撥水表面での摩擦力低減効果、流動抵抗低減効果等を検証し、特徴付けを行うことを目的とした。

3. 研究の方法

超高純度ガスを用いて、様々な酸化物素材の水蒸気処理(温度 90°C、相対湿度 50%程度の雰囲気中に試料を暴露)を行い、実験条件と撥水性の関係について調査した。また、分子構造の異なる様々なシロキサンを用いて処理を行い、撥水性を与える分子の構造依存性についても検討した。さらに酸化物の撥水処理のための前処理としての効果を検討するため、今回の水蒸気処理と、広く一般に行われている真空紫外光処理との比較検討を行った。そしてこの処理を多孔質ガラスの撥水化に適用し、得られる試料の静的・動的撥水性を評価した。

4. 研究成果

(1) 水蒸気処理の機構の解明

図 1 に示す装置を組み、超高純度ガス(VOCフリー-N₂、純度 99.99995%、及びこれに CH₂O を一定量添加したもの)を用いて、石英ガラスやシリコン基板等の水蒸気処理を行った。各試料は処理の前に真空紫外光に照射し(以下 VUV 処理)完全に超親水化(接触角 0°)したものを使用した。また配管、バルブ、パッキング等を全て事前に IPA 溶液で洗浄し、系内からの有機物の混入がない状態で、実験を実施した。

検討の結果、ガス流量を変えても、ベッセ

ル中に CH₂O を入れても、酸化物試料(石英ガラスやシリコン基板)は撥水化しなかった。このため、配管を SUS 管からシリコンチューブに取り替えて検討を行ったところ、石英ガラスやシリコン基板の接触角が、時間の経過とともに上昇した。

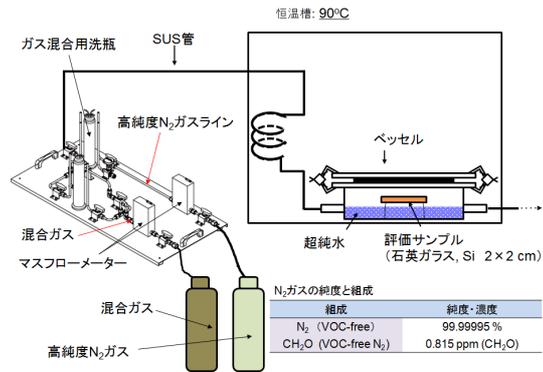


図 1 作製した実験系

そこで、石英ガラスやシリコン基板に加えてサファイヤ基板も用いて、典型条件である『温度 90°C、相対湿度 50%』で処理を行い、温度、湿度のいずれが(あるいは両方が)有効であるのか検討した。90°-dryN₂ フローを行った結果、サファイヤ基板は接触角の増加がみられたが、石英ガラスやシリコン基板に関しては接触角変化が小さく、一方 90°-水蒸気フローを行った場合は、石英ガラスやシリコン基板に関して接触角の上昇が促進されるものの、サファイヤ基板については接触角が上昇しなかった。

Table 1 . 90°C-dryN₂ 結果

サンプル	接触角°	転落角°
石英	39 ± 2	23 ± 4
Si	29 ± 1	13 ± 1
サファイヤ	63 ± 3	36 ± 4

Table 2 . 90°C-水蒸気結果

サンプル	接触角°	転落角°
石英	53 ± 1	15 ± 2
Si	37 ± 1	12 ± 1
サファイヤ	24 ± 1	24 ± 8*

これまで水蒸気処理で撥水化した材料にはシリカ、ジルコニア、HfO₂、アルミナ等があるが、シリカやジルコニアは、水により結合が破壊されることが知られている。HfO₂ もジルコニアと化学的性質が酷似しているため、同じように水により結合が破壊される可能性が高い。アルミナも遷移アルミナは水といるるな比率で化合物を形成することから、水との親和性が高い。またこれまで処理が比較的うまくいっていた物質の多くが、構造の自由度が大きいアモルファスであった。これらのことから、温度 90 °C 程度、相対湿度 50% 付近という条件は、水が M-O-M 結合を緩和させるのに比較的良好な条件だったのではないかと考えられる。サファイヤはアルミナの最高温相であり、水酸基も少なく、熱力学的に極

めて安定である。このため 90°C 程度の温度で水蒸気処理を受けても変化は起きなかったものと考えられる。水の効果がサファイヤに対してほとんど見られなかったことから、この反応は酸化物が水との相互作用により、結合を緩和させることが影響していることが示唆される。

サファイヤが 90°-dryN₂ フロー条件で撥水化した理由は明確ではないが、他の試料（石英ガラス、シリコン基板）に比べ、吸着水の脱離が起こりやすいことが影響していることが考えられる。

表面エネルギーを低下させ、撥水性を与えているのは、過去の DTA/TG や DTA/TG-MS の検討結果から、何らかの有機物であることは確実である。それも接触角があまり高くないため、分子の大きさが比較的小さい種類であろう。IR の結果からカルボニルを分子内に持つ物質であることが予想された。

高温高湿槽内のパッキングはシリコンチューブと同一の素材であること、撥水化した試料の赤外吸収スペクトルの 1700 cm⁻¹ 付近の吸収が顕著にみられ、これらがこの素材の可塑剤として用いられることがある安息香酸系の物質（安息香酸エステル）の C=O と被ることなどから、この処理による撥水化には、処理の過程で槽内に発生した低分子のシロキサン系の撥水性物質が関与していることが考えられた。XPS の Si2p の結合エネルギーと、DTA の分解温度は、シロキサンのものとほぼ一致する。また、このことは、処理する材質の依存性とも矛盾しない。水蒸気処理は、加熱処理の過程で気化した有機物が、水で構造が弱められた酸化物表面に蒸着したプロセスと考えられる。

このプロセスでは、いわばシロキサン源の常圧水蒸気 CVD と呼べるものである。従って低分子のシロキサンと類似の作用を示す物質を上記の酸化物表面に、水蒸気 CVD で製膜すると、同様の処理ができる可能性がある。これまでシランのコーティングは、極力不活性ガス中で行うのが常識であったが、ガラス系材料では水によるエッチング作用を上手く利用した新しい撥水処理に繋がる可能性がある。このため各種シロキサンを用いた検討を行った。

(2) 各種シロキサンを用いた検討

Si 基板の[100]面に対し、各種の反応性シリコンオイル(R(CH₃)₂SiO(Si(CH₂)₂O)_nSi(CH₃)₂RCOO)を図1の装置を用いて高純度 N₂ ガスを用いて導入した。温度は 90 とし、ベッセル内部では水蒸気が導入されるようにした。試料にはシリコン基板を用い、VUV 処理を行ったと、行わなかったものを両方検討した。処理前後の試料について接触角、転落角、表面粗さ測定のほか、XPS と赤外分光(ATR 使用)

で分析した。

VUV 処理試料における反応性シリコンオイルを用いた処理前後での試料表面の Si の結合状態変化を、Fig. 2 に示す。処理前後の試料はいずれにおいても 99.5eV 付近、および 103eV 付近の位置にピークが見られた。99.5eV 付近のピークは Si 基板からのピークで、103eV 付近のピークは酸化皮膜由来のピークである。

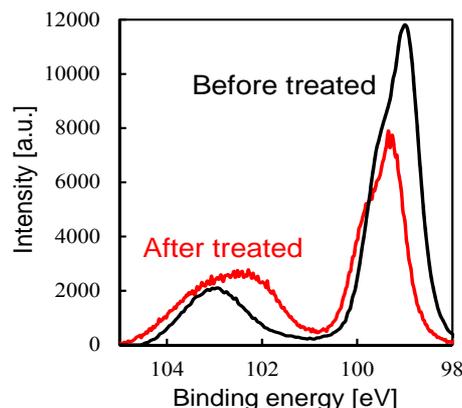


Fig. 2 水蒸気処理前後での Si2p の結合エネルギー

処理を行なうことで、102eV 付近に新たなピークが現れるが、これは既往のポリジメチルジオキサン(Polydimethylsiloxane, PDMS)由来のピークである。熱処理によって試料表面に PDMS が吸着していることが確認できた。

以上より、Si 基板表面には酸化皮膜が存在し、反応性シリコンオイルを用いた熱処理によりその表面に PDMS が吸着していることが分かった。また、ATR 法を用いて測定した水蒸気暴露前後における表面結合状態の変化から、Si 基板表面の OH 基の量が増加することが明かになった。

水蒸気暴露時間を变化させた場合の試料の接触角、および転落角の変化を Fig. 3 に示す。水蒸気暴露時間が長くなるほど接触角は上昇し、転落角は低下した。接触角の上昇は暴露時間が 2 時間で飽和し、転落角の減少は 4 時間で飽和した。このことより、水蒸気暴露時間は、4 時間で飽和したと考えられる。

さらに、水蒸気暴露時間を变化させた場合の試料の表面粗さの変化を Fig. 4 に示す。水蒸気暴露時間が 3 時間までは表面粗さが上昇した。一方、暴露時間が 3 - 4 時間では表面粗さが低下し、4 時間以上ではほぼ一定の表面粗さを有していた。これは、Si 基板表面に反応性シリコンオイルが徐々に吸着していき、4 時間で表面を完全に覆ったためと考えられる。また、暴露時間が 4 時間以上の領域で値が一定となる傾向は、転落角変化の傾向と一致した。

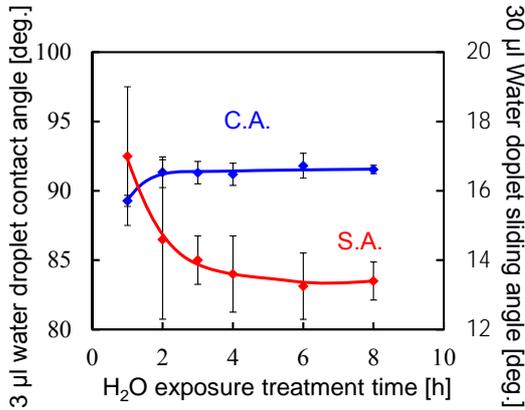


Fig. 3 処理時間に対する接触角と転落角の変化

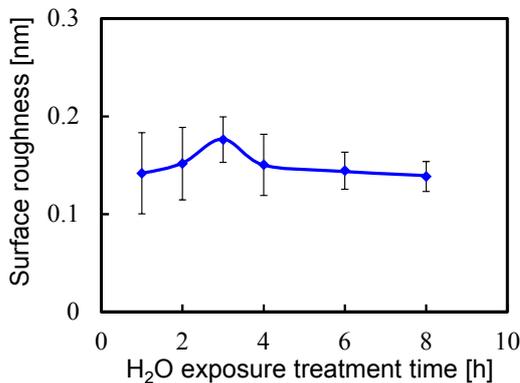


Fig. 4 処理時間に対する表面粗さの変化

以上の結果より、水蒸気暴露時間の最適値は4時間であると考えられる。またオイルの種類を変えて実施した実験から、末端基に水酸基やカルボキシル基を含むオイルについて、この処理が特に有効であることが確認された。さらに、この処理はVUVと同様に酸化物表面に効果的にOH基を導入して撥水剤へのアンカーを提供するが、その際、光とは異なり、構造内部まで浸透することから、多孔体の撥水処理のための前処理として適していると考えられる。そこで次にこの処理を、酸化物多孔体である多孔質ガラスに適用することを試みた。

(3) 多孔質ガラスを用いた検討

平均細孔径1 μmの多孔質ガラス (Fig. 5) に粒径20-100 nmのシリカゾルと、TEOSを用いて粗さを付与した。得られた多孔質ガラスに水蒸気暴露を行った後、フッ素系シラン (FAS17)で処理し、試料を撥水化させた。この試料に表面張力が同一で粘度が異なる2種類のフッ素オイル (以下では低粘度、高粘度と記載) を含浸させることで固体/液体ハイブリッド撥水材料 (以下 SLBC) を得た。得られた SLBC の接触角と転落角、および試料を流水に暴露した前後での転落角の評価を行った。さらに、液滴が転落する際の液滴内部流

動を評価した。比較としてシリコンウェハーを用いた平滑撥水表面も作製し、同様の測定を行った。

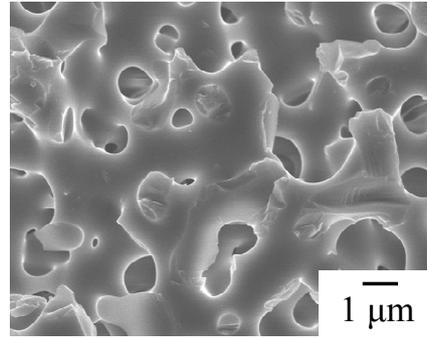


Fig. 5 使用した多孔質ガラスの微構造

オイル含浸前の撥水化多孔質ガラスの接触角は148°、転落角は4°であったが、フッ素オイルを含浸させることで接触角は116° (Fig. 6)、転落角は0°まで低下し、液滴除去性能の高い表面を得ることができた。また、SLBCは流水に暴露した前後で転落角が変化しづらく、オイルを含浸していない高度撥水表面に比べて高い流水耐性を有しているということがわかった。

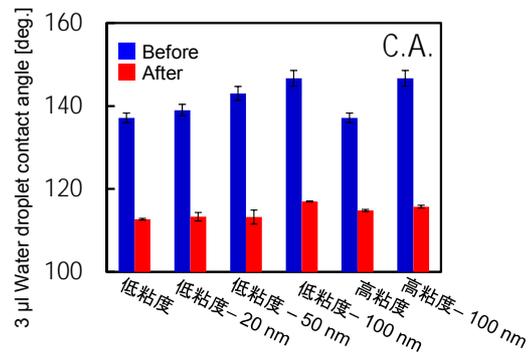


Fig. 6 オイル含浸前後での接触角の変化。数字はコロイダルシリカの平均粒子径

液滴転落速度の評価では、SLBC に用いるオイルの粘度を低くすると液滴転落速度は上昇した。これは含浸オイルの粘度が低くなると、液滴の転落を阻害している wetting ridge (オイルによる水滴の周囲のメニスカス) の移動速度が速くなり、水滴の移動が容易になったためと考えられる。水滴の内部流動の測定より、SLBC は既往の平滑撥水表面と比べて、すべり成分速度の割合が高かった。得られた回転成分速度、すべり成分速度の結果から、水滴が SLBC 上を転落する際の粘性散逸エネルギーの計算を行った結果、wetting ridge における粘性散逸エネルギーは、水滴のものと比べて5倍大きくなった。

これら一連の検討から、水蒸気処理を撥水性シランのコーティング前に多孔質ガラスに施すことにより、効果的に撥水処理が可能であることが明らかになった。

(4) シランの表面摩擦力の検討

AFM のフォースカーブ測定により各種平滑シランコーティングとカンチレバー間の吸着力を、FFM 測定により表面摩擦力をそれぞれ評価した。フォースカーブ測定の結果から、吸着力の大きさは基板の接触角の余弦(吸着仕事)に線形依存することがわかった。摩擦力についても基本的には撥水性に依存した。しかしながらより撥水性に優れた FAS17 のほうが ODS よりも大きな摩擦係数を示した(Fig. 7)。これには ODS の自己組織化単分子膜の柔軟性が、微視的な固体間摩擦の低減に有利に作用したと考えられた。また芳香族炭化水素を構造中に持つフェニル系(図中では Ph と記載)シランは、ベンゼン環のもつ π 電子に起因すると考えられる大きな摩擦係数を示した。固体間相互作用や固体間摩擦力は、測定雰囲気やカンチレバーの走査速度に依存することが知られている。また実用上は SAM コートされた固体同士の摩擦力についても検討する必要がある。これらについては今後の課題である。

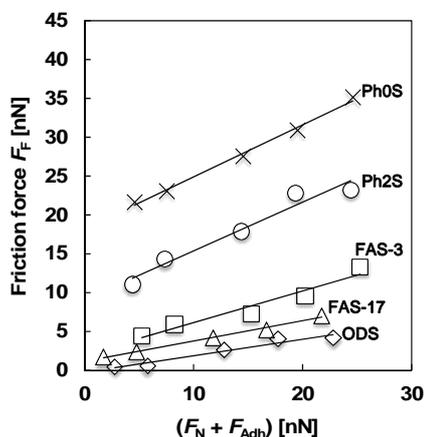


Fig. 7 各種シランの自己組織化単分子膜上でのカンチレバーに対する垂直抗力 (x -軸) に対する摩擦力 (y -軸)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

“Adhesion and friction force on various smooth hydrophobic silane coatings” T Miyamoto, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, *Chem. Lett.*, 44[5], 683-684 (2015). [査読有] doi:org/10.1246/cl.150018

“Comparative study of the impact and sliding behavior of water droplets on two different hydrophobic silane coatings” A. Nakajima, T. Miyamoto, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, *Appl. Surf. Sci.*, 292, 990-996 (2014). [査読有] doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.097

“Sliding of water droplets on smooth hydrophobic silane coatings with regular triangle hydrophilic regions” A. Nakajima, Y. Nakagawa, T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, *Langmuir*, 29, 9269-9275 (2013). [査読有] doi:10.1021/la401517v

〔学会発表〕(計 4 件)

中島章:「親水性・撥水性の表面科学～超親水・超撥水表面の作製と応用～」平成 27 年度日本真空学会 1 月研究例会、日本表面科学会第 84 回表面科学研究会、機械振興会(神奈川県)館、1 月 23 日(2015)

高田康寛、酒井宗寿、磯部敏宏、松下祥子、中島章:「多孔質ガラスとフッ素オイルを用いた固体/液体複合撥水材料の作製とその動的撥水性」第 62 回応用物理学会春季学術講演会 13p-D12-2、東海大学(神奈川県) 3 月 13 日(2015)

中川洋亮、酒井宗寿、磯部敏宏、松下祥子、中島章:「規則的な親水部位を持つ平滑撥水性シランコーティングの静的/動的撥水性」第 51 回セラミックス基礎科学討論会、仙台国際センター(宮城県) 1 月 9 日(2013)

宮本拓実、酒井宗寿、磯部敏宏、松下祥子、中島章:「各種平滑シランコーティングの作製とその動的撥水性」第 51 回セラミックス基礎科学討論会、仙台国際センター(宮城県) 1 月 9 日(2013)

〔図書〕(計 1 件)

中島章(単独執筆):「化学の要点シリーズ 12 「固体表面の濡れ性～超親水性から超撥水性まで～」、共立出版, 129 頁, (2014)

〔その他〕ホームページ等

<http://www.rmat.ceram.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 章 (NAKAJIMA AKIRA)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00302795

(2) 研究分担者

松下 祥子 (SACHIKO MATSUSHITA)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 50342835

磯部 敏宏 (ISOBE TOSHIHIRO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 20518287

(3) 連携研究者

()
研究者番号: