

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 18 日現在

機関番号：32619

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709061

研究課題名(和文) 超はっ水・超親水表面上での吸着水構造解明の深化と水の動的制御技術の進化

研究課題名(英文) Deepening in elucidation of adsorption structure of adsorbed water on superhydrophobic/superhydrophilic surfaces and development of control technology for dynamic behavior of water

研究代表者

石崎 貴裕 (ISHIZAKI, Takahiro)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：50397486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、メチル基末端の有機分子を原料に用いた熱CVD法により、ガラスやSi基板上に有機薄膜を形成させ、その表面における水の静的および動的挙動を調査した。処理温度の上昇に伴い、静的接触角は増加した。静的接触角が高いほど、接触角ヒステリシスが小さくなる傾向があった。また、ヒステリシスが増加した要因の一つとして、表面粗さの増加に基づくピン止め効果が起因することを明らかにした。AFMのフォースカーブ測定により、各種はっ水表面における吸着水の吸着力を算出した。分子量が小さく、かつ、-CH₃基間の距離が一定の分子を利用した方が、接触角ヒステリシスの小さい表面を形成できるということを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, some organic thin films were formed on glass and Si substrates by thermal CVD method using methyl-terminated organic silane molecule as raw materials and, the static and dynamic behaviors of water droplet on the film coated hydrophobic surfaces were investigated. The static water contact angles increased with an increase in the treatment temperature in the thermal CVD process. The contact angle hysteresis were tend to become lower as the static contact angle were higher. AFM study revealed that the increase in the contact angle hysteresis could be due to the pinning effect based on the increase in the surface roughness. The adhesion force of the adsorbed water on various film coated hydrophobic surfaces were estimated by a force curve measurement. These results revealed that it was necessary to use silane molecules with constant distance between methyl groups in the molecular framework to form surface having low contact angle hysteresis.

研究分野：表面工学、電気化学

キーワード：超はっ水 超親水 吸着水 水の動的挙動 ヒステリシス

1. 研究開始当初の背景

近年、表面の濡れ性を制御しようという試みが盛んに行われている。特に、水を極度に弾く“超はっ水表面”や水を瞬時に濡れ広げる“超親水表面”に関するニーズが産業的に多い。自然界の蓮の葉の構造（階層構造やフラクタル構造）を模倣した超はっ水表面の創製技術や酸化チタンの光触媒を利用した超親水表面の創製技術に関する研究例は多数ある。この超はっ水性や超親水性を示す尺度として、水滴接触角がよく用いられる。一般的には、この水滴接触角が 10° 以下のものが超親水性、150° 以上のものが超はっ水性と定義されている。ここでいう水滴接触角は濡れの尺度として従来から利用されている“静的な”水滴接触角であり、熱力学的な取り扱い（エネルギーバランス；つまり、ヤングの式およびその派生式）で考えられてきた。これは、従来の材料表面における濡れ現象の解釈に関する学問がコロイド界面化学に立脚した視点から構築され、静的な濡れ性の現象のみがクローズアップされてきたためである。しかし、近年の研究により、産業応用の濡れ性に関する表面機能では、速度論的な濡れの挙動を考慮した動的な濡れ性が重要となることがわかってきた。たとえば、表面上での水の濡れ方は、静的接触角が同じ値であっても、動的挙動の指標である前進接触角や後退接触角が異なるだけでその様相は一変する。また、接触角ヒステリシス（前進接触角と後退接触角の差）が異なる場合も同様であり、ヒステリシスを小さくすることが水の転がりを制御する上で重要である。

近年、ナノテクノロジーや分析技術の発展により、固体表面の粗さや組成の均一性、そして表面上での液滴の状態を詳細に検討することが可能になり、複合的な分析を用いて、材料表面の組成と動的濡れ性の関係については徐々に明らかになりつつある。近年、中島らは、ナノウェットティングプロジェクト（H16～H19）を行い、固体表面の濡れ性に関して、速度論的因子を取り入れた物理・化学の観点から系統的に調査し、表面の組成や構造と表面の動的濡れ性の関係を明らかにしている。また、穂積らは、有機分子膜を用いて液体ライクな表面を作製することにより、静的水滴接触角は 70° 程度と親水性であるが、その接触角ヒステリシスが 5° 以内という低ヒステリシス表面を作製し、その表面上では、液滴がすぐに滑落することを明らかにしている⁽¹⁾。これらの研究は固体表面に着目した研究例であるが、水、特に吸着水の(水和)構造と表面状態との関連性は明らかにされていない。

科学的な側面から「水」に注目すると、その振る舞いについては未解明な点が多い。水の動的挙動を制御する上では、表面に付着した水（自由水や結合水を含む吸着水）の構造と表面の相互作用を考えることが重要である。つまり、水の動的挙動を制御するために

は、材料の表面（微小領域）に存在する水が重要な役割を果たすと考えられる。しかし、水には、結合水や自由水等が存在することは知られているが、これらの水の存在状態が固体の表面における水の動的挙動とどのように関連するかは明らかではない。これまでのところ、表面に存在する吸着水の(水和)構造を考慮した水の動的挙動に着目した学理の体系化は皆無である。そのため、水の動的挙動を制御する上では、吸着水の構造を考慮する必要があると考えられる。

(1) Hozumi, A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2956 (2012).

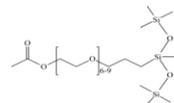
2. 研究の目的

本研究では、(1) 超はっ水・超親水および低ヒステリシス表面形成技術の確立、(2) これらの表面における吸着水の構造の解明、(3) 吸着水の構造と水の動的挙動の関係、(4) 水の動的制御表面のデザイン、に関する研究開発を行い、吸着水の構造と表面状態および水の動的挙動の関連性を明らかにすることを目的とした。

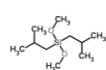
3. 研究の方法

熱 CVD 法でガラスおよび Si 表面に有機薄膜を被覆することで、はっ水表面を形成した。基板には 10×20mm サイズのガラスおよび Si を用いた。有機原料には末端にメチル基を有する長分子鎖の 2-[Acetoxy(polyethyleneoxy)propyl]heptamethyltrisiloxane (APHMS)と末端にメチル基を有する短分子鎖の Diisobutyldimethoxysilane (DIDS)、環状構造を有する 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS)、フッ素系の Bis[(tridecafluoro-1.1.2.2-tetrahydrooctyl)dimethylsiloxy]methylsilane (TFTDM)を用いた。図 1 に、本研究で用いた有機原料の化学構造を示す。基板をアセトン、エタノール、超純水で 5 分間ずつ超音波洗浄を行い、UV/O₃ 洗浄を 20 分間行った。洗浄した基板と原料 200 μl を入れたサンプル管瓶をテフロン容器に入れ、蓋をして所定温度に加熱した電気炉の中で 24～72 時間加熱保持した。加熱保持したサンプルは、アセトン、エタノール、超純水中で 5 分間の超音波洗浄を行った。

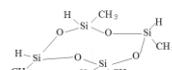
2-[Acetoxy(polyethyleneoxy)propyl]heptamethyltrisiloxane (APHMS)



Diisobutyldimethoxysilane (DIDS)



1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS)



Bis[(tridecafluoro-1.1.2.2-tetrahydrooctyl)dimethylsiloxy]methylsilane (TFTDM)

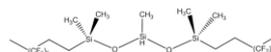


図1. 有機原料の化学構造

有機薄膜形成後の表面の濡れの状態（静的接触角および動的接触角（前進接触角と後退接触角））は、水滴接触角計を用いて評価した。また、走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いて皮膜表面の形状と粗さおよび吸着水の吸着力を調べた。

4. 研究成果

図 2 に、APHMS と DIDS を原料に用い、処理時間 48 時間、処理温度 60℃、80℃、100℃ で作製したサンプル表面の静的接触角を示す。APHMS を原料に用いた場合、処理温度を 60 から 80℃ に増加させると、静的接触角が増加したが、80℃ 以上で処理しても接触角の向上は見られなかった。DIDS 原料の場合には、処理温度を 80 から 100℃ にすると、静的接触角が増加した。これらの静的接触角の増加は、基板上に付着した分子密度が増加したことがその要因と考えられる。

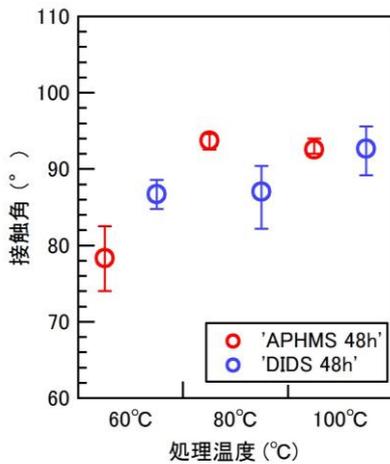


図 2. 48 時間処理した表面の静的接触

図 3 に、APHMS, DIDS を原料に用い、処理時間 48 時間で作製したサンプル表面の前進および後退の接触角を示す。APHMS 原料の場合、処理温度を 60 から 80℃ に増加させると、前進および後退接触角とも増加した。また、表面の接触角のばらつきも小さくなっており、表面の均一性が向上したことがわかる。表 1 に APHMS の前進および後退接触角

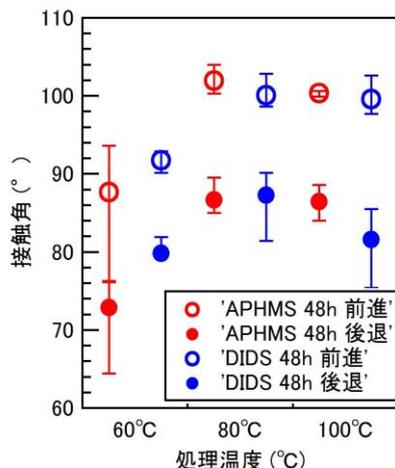


図 3. 48 時間処理した表面の動的接触角

の 5 点の加算平均値とそれらの接触角ヒステリシスの値を示す。表 1 から接触角ヒステリシスは処理温度に依存せず、14° 程度であった。

表 1. APHMS の前進・後退接触角と接触角ヒステリシス

	60℃	80℃	100℃
前進接触角	87.66	101.94	100.32
後退接触角	72.86	86.64	86.44
接触角ヒステリシス	14.80	13.88	13.88

DIDS を原料に用いた場合には、60℃ から 100℃ と処理温度を増加させると前進接触角は 90° 程度から 100° 程度へと増加した。一方、後退接触角は 60℃ から 80℃ への温度増加に伴い 80° 程度から 90° 程度に増加したが、80 から 100℃ への温度増加に伴い低下した。表 2 に DIDS の前進および後退接触角の 5 点の加算平均値とそれらの接触角ヒステリシスの値を示す。表 2 から接触角ヒステリシスは処理温度の増加に伴い、増加していることがわかる。このようなヒステリシスの増加は、表面に付着した分子密度の低下によるものと考えられる。このような分子密度の低下は、加熱処理中の熱エネルギーによる分子の脱離によるものであると推察される。

表 2. DIDS の前進・後退接触角と接触角ヒステリシス

	60℃	80℃	100℃
前進接触角	91.72	100.06	99.58
後退接触角	79.82	87.25	81.58
接触角ヒステリシス	11.90	12.81	18.00

図 4 に、APHMS で処理した試料の皮膜表面の形状像を示す。処理温度 60℃ で作製した試料表面には粒状形状などの形成は認められず、この試料表面の R_{rms} は 1.89 nm であり平滑であることがわかる。一方、処理温度を 100℃ に増加させると表面に微小な粒状の物質が形成されていることがわかるが、その表面粗さは 1.84nm であった。

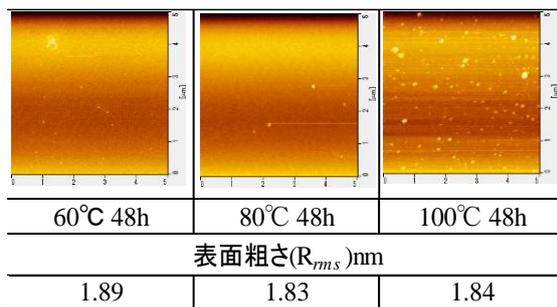


図 4. APHMS を被覆した表面の形状と粗さ

図 5 に、原料 DIDS で作製した試料の皮膜表面の形状像を示す。処理温度 60℃ で作製した試料表面には微小な粒状形状の生成が僅かに確認でき、その R_{rms} は 1.46 nm であった。処理温度を増加させると表面に存在していた粒状形状が成長し表面の粗さは大きく増加し、100℃ で処理した試料表面の R_{rms} は 3.65 nm であった。DIDS のヒステリシスが処理温度によって低下した要因は、表面粗さによってピン止め効果が生じたことによるものであると考えられる。

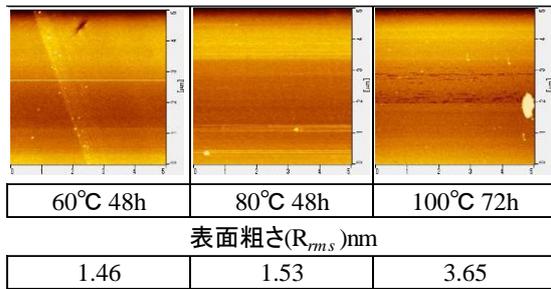


図 5. DIDS を被覆した表面の形状と粗さ

異なる分子骨格を有する有機シラン分子を原料に用いた熱 CVD 法により、ガラスおよび Si 基板には水性表面を形成し、その表面上での水の静的・動的挙動を調査した。末端に CH_3 基を有する分子鎖の長い枝状構造の APHMS を用いて加熱処理したサンプル表面の接触角ヒステリシスは表面の粗さに依存せずほとんど一定であった。一方、末端に CH_3 基を有する短い分子鎖の枝状構造を有する DIDS の場合には、その接触角ヒステリシスは表面の粗さの増加に伴って増加した。これらの結果から、同じ末端官能基でも分子鎖の長さにより、水の動的挙動が変化することを明らかにした。

次に、環状シラン分子の TMCTS を原料に用いて熱 CVD 法によりシリカ系のは水性皮膜をガラス基板上に被覆し、その表面における水の動的挙動を調査するとともに、接触角ヒステリシスの小さい表面を作製することを試みた。図 6 に、80°C と 170°C で作製した試料の静的接触角と処理時間の関係を示す。80°C、6 時間で処理した場合、表面は $72 \pm 2^\circ$ の接触角になり、親水性であった。一方、処理時間を 12 時間以上になると、その接触角は $100 \pm 10^\circ$ となり、は水性を示した。170°C で処理した場合、処理時間が 12 時間以上になるとその表面は 150° 以上の接触角になり、超は水性を示した。SPM の結果から、接触角の増加に伴い表面粗さが増加し、その表面の自乗平均粗さ

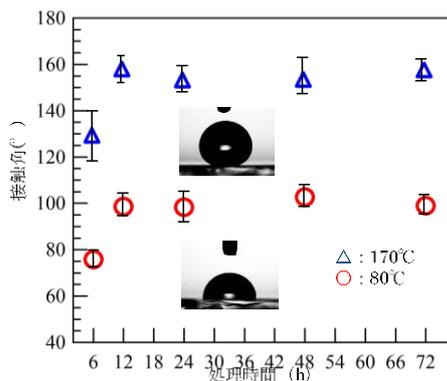


図 6. 80 と 170°C で作製したサンプルの静的接触角 (R_{rms}) は 100nm 以上であった。図 7 に、80°C と 170°C で作製した試料の前進および後退接触角と処理時間の関係を示す。処理温度が 80°C の場合、処理時間の増加により前進および後退接触角は増加したが、その接触角ヒステリシスはほぼ一定であり、 20° 程度であった。一方、170°C、12 時間以上で処理した場合、前進接触角と後退接触角の

差は 10° 以下であった。

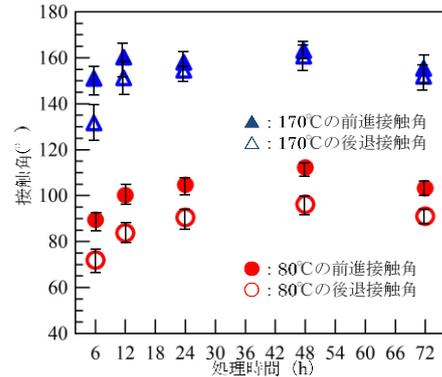


図 7. 前進・後退接触角と処理時間の関係

図 8 に、TMCTS とフッ素系分子の TFTDM を原料に用いて熱 CVD 法によりシリカ系のは水性皮膜をガラス基板上に被覆した表面の前進および後退接触角と処理温度の関係を示す。TMCTS および TFTDM 被覆表面では、処理温度の増加に伴い、前進および後退接触角が増加した。これらの表面の中で接触角ヒステリシスが最も小さい表面は 3.5° のヒステリシスを示した。このときの静的接触角は 150° 以上になり、その表面は超は水性を示した。また、AFM の測定結果から、その表面粗さ大きいことから、この皮膜は有機分子の重合体が形成されていると考えられる。また、TMCTS と TFTDM で比較すると、TMCTS の方が低い接触角ヒステリシスであった。これらの

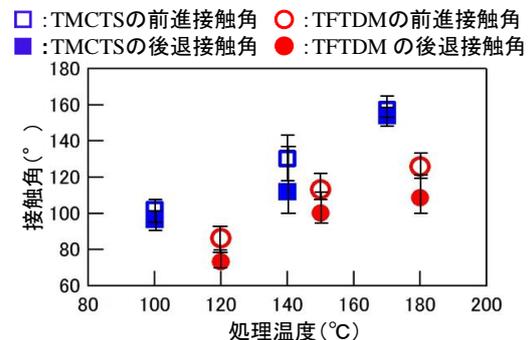


図 8 各表面の動的接触角

結果から、疎水性官能基であるメチル基間の距離がある程度離れているの方が良いことがわかる。

これらの表面における吸着水の吸着状態を調べるために、これらの表面においてフォースカーブ測定を行った。フォースカーブから算出した吸着力と接触角ヒステリシスの関係を図 9 に示す。接触角ヒステリシスが最も小さい時に、吸着水の吸着力が最も小さい。しかし、接触角ヒステリシスが最も大きい場合でも、その吸着力が 1.5 nN と小さい値を示すものもあり、また、接触角ヒステリシスが 5° と小さい場合でもその吸着力が 5 nN と大きい値を示した。これらの結果から、接触角ヒステリシスと吸着力には明確な相関関係があるわけではなく、むしろ、原料分子の表面への吸着状態がヒステリシスに関連することが推察される。特に、環状構造を有する TMCTS 分子の場合、高温で処理すると、その接触角が 150° 以上を示し、超は水状態

になっていた。このことは、表面に微小な凹凸構造が形成されていることを示しており、実際、AFMから算出されるRrmsも120.7 nmと大きな値を示した。すなわち、これらの表面構造も吸着水の吸着力に影響を及ぼしていることが考えられる。

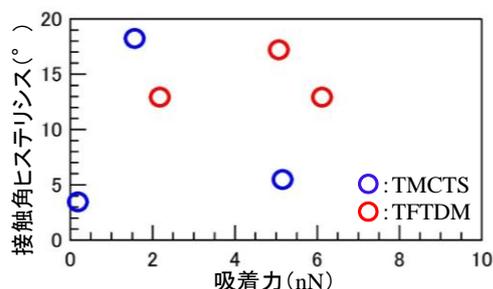


図9 接触角ヒステリシスと吸着力の関係

これまでの結果から、表面の凹凸構造も吸着水の吸着力に影響を及ぼしている可能性があることが示された。このため、平滑な水表面でのヒステリシスと吸着力の関係を調べることが、水の動的挙動を制御するためには必要不可欠であると考えられる。単分子吸着しているAPHMSとDIDSを原料に用いて作製した表面の静的接触角および接触角ヒステリシスと吸着力の関係を調査した。その結果を図10と11にそれぞれ示す。

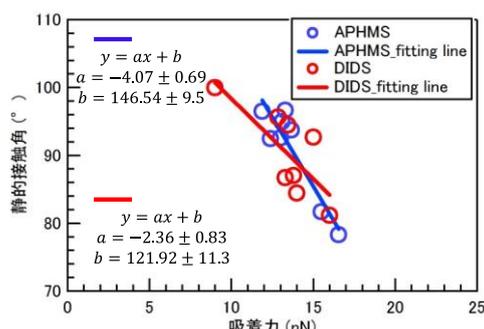


図10 静的接触角と吸着力の関係

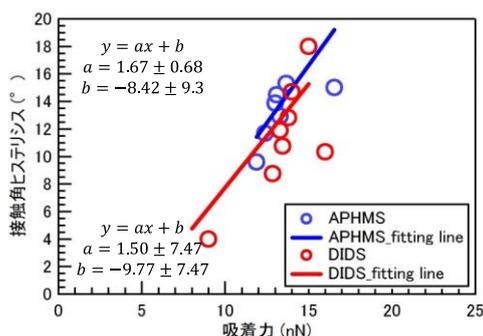


図11 接触角ヒステリシスと吸着力の関係

これらの結果から、吸着水の吸着力は静的接触角および接触角ヒステリシスと線形性のあることがわかる。また、図10の結果から、APHMSの方が、直線の傾きが急であることから、表面に被覆されている分子密度の大小が吸着水の吸着力に及ぼす影響が小さいということがわかる。このことは、APHMSの方が、表面への分子の吸着状態によらず、ある一定範囲の接触角ヒステリシス

の値を示すことを意味する。APHMSおよびDIDSの疎水性官能基は-CH₃であるため、理想的に分子が充填されると静的接触角の値は約110°になると考えられる。図10中のフィッティング直線を静的接触角が110°になる位置まで外挿したときのAPHMSおよびDIDS表面における吸着力は、それぞれ約10-12と4-7 nNになる。この結果から、表面を被覆する分子の構造により、吸着水の吸着力が異なることがわかる。このような吸着水の吸着力の違いは、吸着水の状態に依存していることが予想される。この結果と図11の結果から考えると、APHMSおよびDIDSが理想的に充填された場合の接触角ヒステリシスは、4~8および2~5°になることが予想できる。これらの結果から、分子量が小さく、かつ、-CH₃基間の空間的な距離が一定に離れている分子を利用した方が、接触角ヒステリシスの小さい表面を形成できるということを明らかにした。

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2件)

・G. Panomsuwan, A. Watthanaphanit, T. Ishizaki, N. Saito, Water-plasma-assisted synthesis of black titania spheres with efficient visible-light photocatalytic activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 13794-13799 (2015). (DOI: 10.1039/C5CP00171D)

・T. Ishizaki, K. Sasagawa, T. Furukawa, S. Kumagai, E. Yamamoto, N. Kamiyama, T. Kiguchi, Effect of treatment temperature on surface wettability of methylcyclorosiloxane layer formed by chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 379, 446-451 (2016). (DOI:10.1016/j.apsusc.2016.03.149)

[学会発表](計20件)

・八島大, 石崎貴裕, はっ水・超はっ水表面における水の吸着・動的挙動, 表面技術協会第128回講演大会, 2013/9/25, 福岡工業大学.

・豊田なつみ, 石崎貴裕, Mg-Al系層状複水酸化物を利用した自己修復能を有するはっ水表面作製の試み, 表面技術協会第128回講演大会, 2013/9/25, 福岡工業大学.

・D. Yashima, T. Ishizaki, Facile Preparation preparation of superhydrophobic silica coating system hydrophobic on glass by thermal CVD, International Conference on Surface Engineering (ICSE2013), 2013/11/20, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea.

・N. Toyoda, T. Ishizaki, Preparation of self-repairing hydrophobic surface by release of hydrophobic molecule from Mg-Al layered double hydroxides, International Conference on Surface Engineering (ICSE2013), 2013/11/20, Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea.

・豊田なつみ, 石崎貴裕, Mg-Al系層状複水

酸化物のイオン交換能を利用したはっ水性自己修復表面の形成, 第8回日本フลักス成長研究発表会, 2013/12/6, 芝浦工業大学.

- ・石崎貴裕, 気相プロセスを用いたはっ水・超はっ水処理, 第58回CVD研究会, 2013/12/10, 愛知工業大学(招待講演).
- ・石崎貴裕, 濡れ性制御表面の構築とその応用, FS分子産業講演会: 界面の制御, 機能, 応用, 2014/3/10, 産業技術総合研究所つくばセンター(招待講演).
- ・N. Toyoda, T. Ishizaki, Preparation of self-repairing hydrophobic surface using Mg-Al layered double hydroxides, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014/8/28, Fukuoka University.
- ・D. Yashima, T. Ishizaki, Fabrication of hydrophobic/superhydrophobic silica surface showing low contact angle hysteresis by thermal CVD, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014/8/28, Fukuoka University.
- ・八島大, 石崎貴裕, はっ水表面における水の静的・動的挙動に及ぼす有機シラン分子の構造, 表面技術協会第130回講演大会, 2014/9/22, 京都大学
- ・D. Yashima, T. Ishizaki, Preparation of dewetting surface showing low contact angle hysteresis toward control of water droplet behavior, EMN(Energy Material and Nanotechnology)2014, 2014/11/25, Double tree by Hilton, Florida, Orland, USA
- ・古川卓弥, 石崎貴裕, 分子構造の異なる有機シラン分子で被覆した表面の濡れ性評価, 表面技術協会第131回講演大会, 2015/3/4, 関東学院大学
- ・T. Ishizaki, K. Teshima, Preparation of dewetting surface showing low contact angle hysteresis using organic silane molecules with different molecular configuration, 12th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN15), 2015/7/8, Porto Palace is a Conference Centre & Hotel, Thessaloniki, Greece.
- ・熊谷楓, 石崎貴裕, 溶液プロセスによるマグネシウム合金表面の超はっ水処理技術の開発, 表面技術協会第132回講演大会, 2015/9/10, 信州大学長野キャンパス.
- ・T. Ishizaki, T. Furukawa, K. Teshima, Preparation of dewetting surface showing low contact angle hysteresis by thermal CVD using organic silane molecules with different molecular configuration, 16th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA'15), 2015/9/28, Granada Congress&Exhibition Center, Granada, Spain.
- ・熊谷楓, 石崎貴裕, 溶液プロセスによるマグネシウム合金上への超はっ水皮膜の形成とその化学的特性評価, 日本材料科学会第3回メゾスコピック研究会講演会,

2015/11/25, 千葉工業大学 東京スカイツリータウンキャンパス.

- ・R. Omori, T. Azuma, Y. Teramura, T. Ishizaki, M. Takai, Protein adsorption on different surface structure consisting of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC), 第25回日本MRS.年次大会, 2015/12/8, 横浜市開港記念会館.
- ・熊谷楓, 石崎貴裕, 溶液プロセスによるマグネシウム合金上への超はっ水皮膜の形成とその化学的特性評価, 第10回日本フลักス成長研究発表会, 2015/12/11, 信州大学長野キャンパス.
- ・T. Ishizaki, T. Furukawa, K. Sasagawa, N. Saito, Effect of Surface Wettability on Adsorption Behavior of Human Plasma Fibrinogen with Heparin, The 2nd Int'l Conference on Surface and Interface of Materials (SIM 2016), 2016/1/16, Arnoma Grand Bangkok, Thailand.
- ・笹川圭祐, 石崎貴裕, 2種類の有機シラン分子を化学吸着させたSi表面の濡れ性挙動, 表面技術協会第132回講演大会, 2016/3/22, 早稲田大学西早稲田キャンパス.

[図書] (計3件)

- ・石崎貴裕, 第II部第6章第1節親水性と撥水性, 薄膜の評価技術ハンドブック, テクノシステム, 391-395, (2013).
- ・石崎貴裕, 木口崇彦, シランカップリング剤の使いこなし ノウハウ集, 第7章第4節, マグネシウム合金の耐食性に及ぼすシランカップリング処理の影響, 技術情報協会, 256-263, (2016).
- ・T. Ishizaki, T. Furukawa, N. Kamiyama, N. Saito, O. Takai, Handbook of Self-Cleaning Surfaces and Materials - from Fundamentals to Applications (1st Ed.), Vol. 2: Self-cleaning and anti-corrosion coatings.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 撥水性マグネシウム材の製造方法および撥水性マグネシウム材
発明者: 石崎貴裕, 熊谷楓
権利者: 芝浦工業大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-031381
出願年月日: 2016年2月22日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.sic.shibaura-it.ac.jp/~ishizaki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石崎 貴裕 (ISHIZAKI, Takahiro)
芝浦工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 50397486