

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390068

研究課題名(和文) 表面ナノ構造が動的濡れ性に及ぼす影響

研究課題名(英文) effect of surface nano-roughness on dynamic wettability

研究代表者

吉田 直哉 (Yoshida, Naoya)

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号：40345145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、表面ナノ構造が動的濡れ性に与える影響を調べた。まず、規則正しい凹凸構造を有するSiO₂薄膜を、ポリスチレンビーズを用いた2次元コロイド粒子膜をテンプレートとし、そのヘソルゲル法でSiO₂薄膜をコートする方法で作製した。その静的・動的濡れ性を調べた結果、粗さのサイズへの依存性が明らかとなり、3相界面でのピン留め効果が動的濡れ性に大きな影響を与えていることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, effect of surface nano-roughness on dynamic wettability was studied. At first, uniformed 2D colloidal particle (polystyrene beads) films were fabricated on a glass substrate in the similar manner to LB method. Then, SiO₂ thin films with 2D inverse opal structure were fabricated by sol-gel method. Their wettability seemed to depend on the film structure, especially in terms of dynamic wetting process. Furthermore, pinning of a water droplet at three-phase-line was also observed.

研究分野：表面科学

キーワード：濡れ性 撥水性 親水性 静的濡れ性 動的濡れ性 表面組成 表面粗さ

1. 研究開始当初の背景

固体表面の静的濡れ性は、表面エネルギーと表面粗さによって決まる。これは表面状態を場合分けし、平滑で単一組成からなる固体表面については Young の式、表面粗さのある単一組成表面の場合には Wenzel の式、複合界面の場合には Cassie の式と、明確に説明されており、静的濡れ性の予測・設計・制御はかなり容易になっている。ところが、液滴の付着性のような動的濡れ性については、実用上は静的な濡れ性よりも重要視されつつあるにも関わらず、申請者らのグループによる研究の他は世界的にもあまり研究が進んでいない。この理由として、動的濡れ性は、静的濡れ性との相関が弱いことと、必ずしも実験的に再現性が良くないことが挙げられる。これまで申請者らのグループでは、動的濡れ性は静的濡れ性とはほぼ独立したパラメータであること、その原因としてかなり微小なところからの表面粗さ・不均一性の影響を動的濡れ性は強く受けることを明らかにしてきた。つまり微小な表面粗さ・不均一性は静的濡れ性への影響が小さいために、静的・動的濡れ性間の相関が見えにくく、再現性が乏しくなりやすい。

動的濡れ性のうち液滴転落角に関して接触角ヒステリシスとの相関を示した Furmidge らによる研究 (C. G. L. Furmidge, *J. Colloid Sci.*, 1962, 17, 309) があるが、近年になってこのヒステリシスの起源については定性的な議論 (イスラエルアチヴィリ著「分子間力と表面力」第2版 朝倉書店, p312) がほとんどであり、特に表面形状の寄与については、いくつかの理論研究はあるものの、はっきりしない。近年では、フラクタルな凹凸 (恩田, 日本物理學會誌 1998, 53(2), 107-110), 機械的に作製した格子状凹凸 (吉満ら, *Langmuir* 2002, 18, 5818), フォトリソグラフィ等によるラインパターンニング (鈴木ら, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254(6), 1797-1805.ほか多数) など、実験例も増えてきたものの、固体の組成と併せたこうした表面形状に関する網羅的・系統的な研究はほとんどない。

2. 研究の目的

これまで申請者らは、こうした点を考慮して、逆に表面粗さや不均一性をできるかぎり排除した高分子表面や自己組織化単分子膜を作製し、その静的・動的濡れ性を研究してきた。その結果、均一かつ平滑な表面の場合には、静的濡れ性とはほぼ相関無く動的濡れ性が向上することを明らかにした。そこで、均一かつ平滑な表面に少しずつ不均一性・表面粗さを付与し、特に動的濡れ性に及ぼす影響を検討することで、その定量的な効果を系統的に研究することを発想するに至った。また

逆に、高度な表面粗さを付与した表面についてその形状・サイズを変えながらその定量的な効果を調査することで、実験的に難しい中程度 (サブ μm オーダー) の表面粗さや不均一性 (凹凸の濃度・表面分布, 組成の不均一性) が静的・動的濡れ性に及ぼす影響を精査することを目標とする。

また、以上の知見を生かした機能性表面の作製検討を行う。一般的な超撥水表面ではエタノールなどで濡らしたところに水をかけても超撥水状態が維持されるのに対して、エタノールなどで濡らすと (超) 親水的になりエタノールの揮発とともに元の超撥水に戻るような特徴を付与することができている (濡れ性記憶と呼称する: 8頁これまでに受けた研究費と成果を参照)。この現象は、溶媒の表面張力に応じて表面の凹凸構造への染み込みがドラスティックに変化することを示唆しており、例えば溶液の組成により流動抵抗が変化する表面などへの応用が考えられる。しかしながら効率的な作製方法がなく、表面構造の規則性が乏しいために原理解明が困難で、さらに大面積化しようとしたときに均一性を向上させにくいなどの問題があるため、本研究ではこれを解決する。

3. 研究の方法

本研究の目的は、固体表面への液滴の付着性制御因子として表面粗さが動的濡れ性に及ぼす効果を定量的に評価し、それにより液滴の付着性などの動的濡れ性の原理解明と、濡れ性記憶表面の効率的な作製方法を確認することである。段階的な到達目標は、下記 1~4 であり、これに沿って研究を進めた。

(1) 微小な表面粗さ・不均一性を導入した自己組織化単分子膜の作製
浸漬法により (フルオロ) アルキルシラン系の自己組織化単分子膜を Si ウェハ-およびガラス基板上に作製した。既に確立している平滑表面の作製条件を変えてゆくことにより $1\mu\text{m}$ 程度以下のランダムな表面粗さを付与したもの、およびアルキルシラン系自己組織化単分子膜の平滑表面を UV-オゾン処理により部分的に酸化分解して不均一性 (表面粗さはほとんど変わらず、表面組成のみを変えることが出来る) を導入した表面を作製した。これらの試料は、狙い通りのサイズ・形状を系統的に作り分けてゆくところが重要なポイントであるが、基幹となる作製方法は既にほぼ確立している。

(2) ポリスチレンビーズを利用して系統的に表面粗さを変えた 2 次元の規則的・不規則的凹凸構造を付与した無機酸化物薄膜の作製

既に様々な報告があるが、 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒径のポリスチレンビーズ (PS) を用いて、ガラス・Si ウェハ-基板上への製膜を行った。市販の PS 懸濁液を用いて LB 法に類似の方法 (参考文献) により、数 cm 角にわたる均

一性を目標に、PS が最密充填した 2 次元の規則的凹凸構造 (hexagonal closed packing) を作製した。PS 粒子の粒径を $1\ \mu\text{m}$, $0.5\ \mu\text{m}$, $0.1\ \mu\text{m}$ と小さくしながら、系統的に作製を行う。作製した構造体を 90° 程度の加熱により基板に接着させたのち、その上からゾルゲル法により無機酸化物薄膜 (主に SiO_2) をコーティングした。無機酸化物とするために焼成 (500°C 程度) する際に、PS が酸化・揮発して逆オパール構造となる。この際、ゾルゲルの前駆体溶液の濃度・粘度などを変えることで無機酸化物薄膜の膜厚を変え、凹凸のモルフォロジーの制御を試みた。また、PS の粒径を変えることで同じ形状だがサイズの異なる凹凸を系統的に作製した。その後、滑水処理 (温度 40°C 、湿度 90% の条件下で恒温恒湿器内に 15 日間保管)、ODS (オクタデシルトリメトキシシラン) 処理の 2 種類の撥水処理を行った。光学顕微鏡、原子間力顕微鏡 (AFM) および走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線光電子分光 (XPS) 等を用いてキャラクタリゼーションを行った。ここでは特に顕微鏡による表面観察および薄膜断面観察に重点を置いて検討を行った。

均一に大面積を作製するところに困難があるが、基板の洗浄方法を工夫して濡れ性を高めること (コートしやすくなる)、温湿度管理し埃を排除したグローブボックス中で作製すること、コーティングの方法としてディップコートだけでなくスピコート、フローコートなど多種類の方法を検討すること、などの作製方法及び各段階での手順を丁寧に検討することで本研究に必要なサンプルの作製を行った。

(3) 作製した表面の静的・動的濡れ性と、凹凸のサイズ及び形状との相関を明らかにする

接触角計およびデジタルマイクロスコプを用いて濡れ性の評価検討を行った。具体的な評価項目は、水および有機溶媒 (アルコール類、直鎖アルカン類などから鎖長を変えた溶媒を計 5 種類程度選定・使用した) の接触角、転落角および転落挙動であり、凹凸のサイズ及び形状との相関を明らかにすることを目的として測定を行った。加えて、デジタルマイクロスコプを用いて、3 相界面での濡れ拡がり・濡れ縮みの様子を確認した。これらにより、Cassie の式を用いて空気噛み込みの量を評価し、SEM などによる表面観察の結果と比較することで、各溶媒が表面の凹凸構造にどの程度染み込んでいるかを調べた。さらに、動的濡れ性と 3 相界面の移動の様子の相関を調べた。界面が Cassie 型 (空気噛み込み型) であるか Wenzel 型 (非空気噛み込み型) であるかを調べ、それに対して実際のサンプル表面の表面エネルギーとモルフォロジーが及ぼす影響を比較検討した。このように系統的に作製した一連のサンプルについて同様の検討を行うことで、Cassie

型と Wenzel 型の比較から液滴の付着性 (動的濡れ性) との相関についても考察ができる。

(4) 動的濡れ性の原理解明 (制御指針の確立) と濡れ性記憶表面化の検討

(3) における検討の中から、有機溶媒 (アルコール系の極性溶媒を想定) は超親油的に濡れ拡がるが、水の場合には超撥水となって全く濡れ拡がることのできない条件の範囲を明らかにする。これは、有機溶媒ごとに濡れ拡がり (接触角で定義しづらい、凹凸への染み込みも考慮する) を調査し、さらに有機溶媒で濡らしたのちに水を滴下する実験を行い、濡れ性記憶が発現する表面状態 (表面エネルギー、モルフォロジー) の条件を絞り込む。またこの際に固液界面での流動抵抗が変化するかどうか、主に動的濡れ性測定から検討を行う。

4. 研究成果

(1) 微少な表面粗さ・不均一性を導入した自己組織化単分子膜の作製

計画通り、浸漬法によるアルキルシラン系自己組織化単分子膜の作製条件 (濃度、反応時間) を変えることにより $1\ \mu\text{m}$ 程度以下のランダムな表面粗さを付与したサンプルを作製することができた。

アルキルシラン系自己組織化単分子膜の平滑表面を UV-オゾン処理により部分的に酸化分解して不均一性を導入した表面を作製した。AFM により表面粗さがほとんど変化していないことがわかった。計画通り、つまりほぼ表面組成のみを変えることが出来た。

(2) ポリスチレンビーズを利用して系統的に表面粗さを変えた 2 次元の規則的・不規則的凹凸構造を付与した無機酸化物薄膜の作製

作製した逆オパール構造表面の SEM 像を図 1 に示す。前駆体溶液中の TEOS の濃度を変更すること、さらにグリセリンの添加量を調整することで、逆オパール構造表面の均質性・周期性を保ったまま膜厚を制御することが出来た。

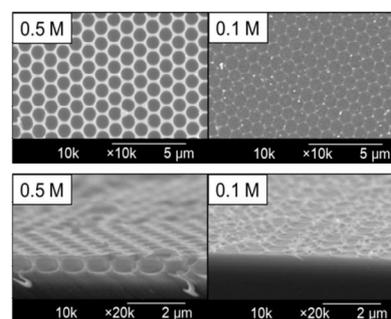


図 1 作製した逆オパール構造
(上図: 表面 SEM 像、下図: 断面 SEM 像)

用いた PS の粒径は $1\ \mu\text{m}$ であり、 0.1 , $0.5\ \mu\text{m}$ の PS ビーズを用いた場合には動的濡れ性測

定に必要な面積の均質な膜を得ることが困難であった。

(3) 作製した表面の静的・動的濡れ性と、凹凸のサイズ及び形状との相関を明らかにする

作製したサンプルに対して、SEM 観察による表面構造観察を行い、理想的な真球の細密構造の凹凸を持つ逆オパール構造モデル(図2)を作成した。さらに水接触角測定を行い、このモデルと比較することで、作製したサンプルの濡れ状態を推定した。

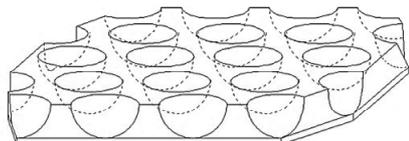


図2 真球の細密構造の凹凸を持つ逆オパール構造モデル

図3には、横軸に Cassie の式における固体表面積比 f 、縦軸に水接触角(WCA)をとっているグラフを示す。多くのサンプルで、モデルの WCA よりも実際の WCA が低くなった。つまり、この結果から実際の構造表面は、空気の噛みこみと水の染みこみが混在した濡れ状態であることが示唆された。

さらに、逆オパール構造の濡れ状態を、水接触角の測定結果と SEM 観察から仮定し、濡れ状態を解析し、水滴転落角との比較を行

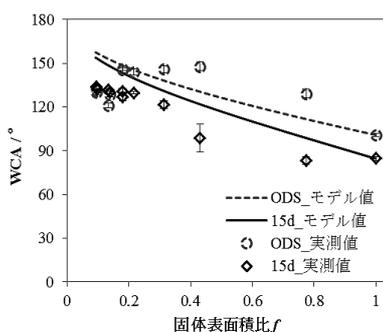


図3 実測した接触角とモデルを用いて算出した接触角の、固体表面積比との関係

った。SEM 観察より得られた膜厚と実測した WCA から、水が凹凸上端から中途半端な深さまで噛みこんだ場合を仮定し、実際の表面に於ける濡れ状態を計算により解析し、WSA と比較した。図4には、接触角から解析した空気噛みこみ比率と水滴転落角(WSA)との比較を示す。ODS 処理サンプルにおいて、空気の噛み込み比率が 0.5 程度の値で最も転落性が悪くなることが示された。一方で滑水処理(15d)サンプルでは空気噛み込み比率への依存が見られない結果となった。同程度の WSA であっても平滑なサンプルの滑水処理後の WCA は ODS 処理と比較して 30 度程度

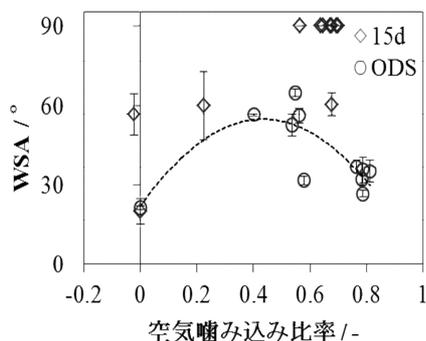


図4 モデルを用いた WCA の解析による空気噛み込み比率と転落角の比較

低い。そのため、空気噛み込み比率の解析が不十分であること、凹凸内のメニスカスの形状が大きく異なっている可能性が高いことなどが原因として考えられる。

この結果から、実際の撥水表面は水が噛みこむ際の凹凸の寄与、粗さや欠陥の影響などが、液滴の転落性に強く作用することが示唆された。

(4) 動的濡れ性の原理解明(制御指針の確立)と濡れ性記憶表面化の検討

動的濡れ性の原理解明に関する部分は、前節(3)の解析・考察と重複しているので省略する。

2 次元の規則的・不規則的凹凸構造を付与した無機酸化物薄膜表面上にエタノール滴を作製し、3 相界面付近を観察したところ、WCA 測定等のような横からの画像や、目視での上部からの観察ではわからないエタノールの薄い液膜がエタノール滴の周囲に広がってゆく様子をとらえることができた(図5)。

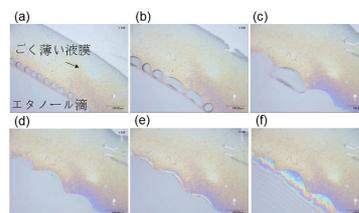


図5 エタノール滴の3相界面付近の光学顕微鏡像(500倍)

これは、Young の式はもちろん、Wenzel および Cassie の式のいずれでも正確に解釈することのできない状態である。エタノールではなく水の場合にも、滴の周囲にはごく薄い液膜が広がっている可能性が考えられるため、今後、特に凹凸表面での濡れ性を考え直

す必要があるように考えられる。

当然のことながら、凹凸構造があったとしても表面そのものが撥水・撥液性の場合にはこのような液膜は広がりやすく、親液性の場合に広がりやすくなってゆくと考えられる。一方で、水滴転落挙動を観察すると、撥水性表面では前 endpoints の移動が起こりにくく、親水性表面の場合には後 endpoints の移動が起こりにくいことが観察されるが、これは、ここで観察された液滴周囲の液膜形成の結果と整合性が高い。

以上のことから、今後、空気噴み込み条件とは別に液滴周囲の液膜の生成条件を検討する必要があると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Naoya Yoshida, Ryosuke Yokonishi, Takaaki Imai, Yuji Nakamura, Ryo Kadokura, Yujing Tong, Shen Ye, Toshiya Watanabe, Toshinori Okura, Hydrophobic Surface Modification of Stainless Steels, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, 査読有, 2015, 22, 19-23.

吉田直哉, 固体表面の濡れ性の評価(II 報), 塗装工学, 査読無, 2014, 49(12), 410-416.

吉田直哉, 固体表面の濡れ性の評価(I 報), 塗装工学, 査読無, 2014, 49(11), 390-397.

〔学会発表〕(計 11 件)

奥富 裕樹, 吉田直哉, 彭 奇齡, 叶 深, 大倉 利典, 撥水性自己組織化単分子膜表面の動的濡れ性: 極性成分と液滴の粘性の影響, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 14 日, 早稲田大学(東京都・新宿区).

Yuki Okutomi, Naoya Yoshida, Toshinori Okura, Effects of Viscosity and Polar Interaction of Liquid on Dynamic Hydrophobicity of Self-Assembled Monolayer Surface, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), 2015 年 11 月 2 日, 工学院大学(東京都・八王子市).

奥富裕樹, 吉田直哉, 大倉利典, 撥水性自己組織化単分子膜表面の動的濡れ性に液滴の粘性が及ぼす影響, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015 年 9 月 17 日, 富山大学(富山県・富山市).

奥富裕樹, 吉田直哉, 大倉利典, UV-オゾン処理による撥水性自己組織化単分子膜表面の動的濡れ性のコントロール, 無機マテリアル学会第 130 回学術講演会, 2015 年 6 月 5 日, 日本大学(千葉県・習志野市).

N. Yoshida, N. Masuda, M. Yamada, T. Okura, Wettability of MgO-P₂O₅ Glasses: Relation between Bulk and Surface Properties, AVS 61st International Symposium&Exhibition, 2014 年 11 月 11 日, Baltimore (USA).

K. Fukasawa, N. Yoshida, T. Okura,

Evaluation of dynamic wettability on 2D inverse opal structure, Joint Symposia The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education The 21st International SPACC Symposium (IFAE1 / SPACC21), 2014 年 11 月 2 日, 工学院大学(東京都・八王子市).

N. Yoshida, N. Masuda, M. Yamada, T. Okura, Wettability of MgO-P₂O₅ Glass Surfaces, Joint Symposia The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education The 21st International SPACC Symposium (IFAE1 / SPACC21), 2014 年 11 月 2 日, 工学院大学(東京都・八王子市).

Y. Okutomi, N. Yoshida, T. Okura, Control of dynamic hydrophobicity on self-assembled monolayer surface, Joint Symposia The 1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education The 21st International SPACC Symposium (IFAE1 / SPACC21), 2014 年 11 月 2 日, 工学院大学(東京都・八王子市).

深沢紀人, 吉田直哉, 大倉利典, 二次元逆オパール構造を用いた動的濡れ性評価, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 10 日, 鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市).

深沢紀人, 吉田直哉, 大倉利典, 逆オパール型の表面構造による水滴付着性制御, 無機マテリアル学会第 128 回学術講演会, 2014 年 6 月 6 日, 日本大学(東京都・千代田区).

奥富裕樹, 吉田直哉, 大倉利典, 水滴除去性を制御した撥水性コーティング, 無機マテリアル学会第 128 回学術講演会, 2014 年 6 月 6 日, 日本大学(東京都・千代田区).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 直哉 (YOSHIDA, Naoya)

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号: 40345145

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

奥富 裕樹 (OKUTOMI, Yuki)

深沢 紀人 (FUKASAWA, Kazuto)

玄間 大樹 (GENMA, Taiki)