

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：32704

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05037

研究課題名(和文) マイクロ波プラズマCVD法による複合超撥水膜の作製と耐久性の向上

研究課題名(英文) Preparation of high durable super-hydrophobic composite films by microwave plasma CVD

研究代表者

高井 治 (Takai, Osamu)

関東学院大学・材料・表面工学研究所・特別顧問

研究者番号：40110712

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超撥水膜の耐久性の向上を目的として、超撥水性の発現に必要な凹凸構造を耐久性の高いシリカで形成し、さらに、その表面を硬質なアモルファス炭素で被覆することで疎水性にし、強度や耐摩耗性等に優れる高耐久性超撥水複合膜を作製できた。マイクロ波プラズマCVD法で作製した膜は撥水性が高いが軟質であり、高周波プラズマCVD法で作製したアモルファス炭素膜の方が硬質であった。そのため、マイクロ波プラズマと高周波プラズマを適度に組み合わせることで、耐久性と撥水性両方に優れる膜が作製できる可能性があることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、自動車や航空機などの輸送機器、建物の外壁等、対候性・耐久性が求められる場所で使用可能な実用材料としての応用につながる。水は、最も身近な物質であり、生活や産業に様々な影響を及ぼす。そのため、水の挙動を理解し、制御することが望まれる。今後、本研究で作製した超撥水膜を用いて、実使用環境における撥水性の経時変化などの研究および超撥水膜の劣化機構の解明に関する研究が進めば、超撥水発現機構の基礎研究の発展に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the durability of the superhydrophobic film, the microstructure necessary for the superhydrophobicity was prepared with silica particles and film, and its surface was coated by hydrophobic hard amorphous carbon to fabricate a highly durable superhydrophobic composite film with excellent strength and wear resistance.

研究分野：表面処理

キーワード：超撥水 マイクロ波プラズマCVD法 アモルファス炭素 耐久性

1. 研究開始当初の背景

水は、最も身近な物質であり、生活や産業に様々な影響を及ぼす。そのため、水の挙動を理解し、制御することが望まれる。蓮の葉にみられる超撥水性は、表面の化学的な性質による疎水性と物理的な凹凸構造により発現する。申請者らはこれまでに、蓮の葉に学ぶバイオミメティクスな視点から、有機シラン分子を原料に、マイクロ波プラズマ化学気相蒸着(CVD)法にて疎水性と凹凸構造を兼ね備えた透明な超撥水膜の作製に成功してきた。しかし、実用材料としての使用に耐えるには、強度や耐摩耗性等、耐久性の向上が求められる。

2. 研究の目的

本研究では、超撥水膜の耐久性の向上を目的として、物理的な凹凸構造をより耐久性の高い材料で形成し、さらに、硬質なアモルファス炭素膜によりコーティングすることで表面の疎水性を付与し、強度や耐摩耗性等に優れる高耐久性超撥水膜を実現することを目指した。

3. 研究の方法

高耐久性超撥水膜作製のために、表面凹凸を有する膜の骨格をシリカ粒子の添加とゾルゲル法を組み合わせて作製し、添加したシリカ粒子のサイズ、添加量と表面粗さとの関係を調査・検討した。作製した表面凹凸を有するシリカ膜上に、マイクロ波プラズマ化学成長 (CVD) 法によりアモルファス炭素膜を成膜し、撥水性を付与することで、超撥水膜を作製した。マイクロ波プラズマ CVD 法により作製したアモルファス炭素膜の構造、撥水性を調査し、硬質なアモルファス炭素膜が形成される作製条件を探った。さらに、高周波プラズマ CVD 法も用いることで、より硬質なアモルファス炭素膜を作製し、その構造、撥水性と作製条件との関係を調査・検討した。

(1) シリカ粒子の添加とゾルゲル法を組み合わせた表面形状制御

① シリカ粒子を添加したシリカ膜の作製

基板としてガラス基板を用いた。ガラス基板をシリカ膜成膜前に、アセトンで 10 分間超音波洗浄を行った。テトラエトキシシラン (Tetraethoxysilane ; TEOS) と、塩酸と蒸留水を混合し pH2 に調整した水溶液をモル比 0.1 となるように混合した後、シリカ粒子を添加した。添加したシリカ粒子は、平均粒径 0.8 μm 、平均粒径 0.5~1.0 μm 、平均粒径 2.8 μm の 3 種類を用いた。33.7 mL の混合溶液に対し、添加量を 1.0 g、1.5g、2.0 g と変化させた。この混合溶液を 70 $^{\circ}\text{C}$ で加熱しながら 2 時間攪拌した。成膜はディップコーティング法で行った。引き上げ速度は約 4 cm/s に設定した。成膜後は室温で十分に乾燥し、さらに 600 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分焼成してシリカ膜を得た。

② シリカ膜の均一性の検討

塩酸と蒸留水を混合し pH2 に調整した水溶液と TEOS をモル比 1:4 で混合し、さらにエタノールのモル比が TEOS に対して 1:0、1:2、1:4 となるように溶液をそれぞれ調整した。シリカ膜の作製は 3.1.1 と同様の条件で行った。

③ マイクロ波プラズマ CVD 法により作製したアモルファス炭素膜による被覆

作製したシリカ粒子を添加したシリカ膜上に、原料ガスとして CH_4 、キャリアガスとして Ar を用いて、マイクロ波プラズマ CVD 法によりアモルファス炭素膜による被覆を試みた。成膜時間は 15 分とした。

④ 評価方法

作製した膜に対し、マイクロスコープによる表面観察・表面粗さ測定および水滴接触角の測定を行った。水滴接触角の測定では、蒸留水を膜の上に滴下し、マイクロスコープで水滴を撮影し、水滴の底辺の長さおよび高さを測定した。滴下量は重力の影響を無視できる 2 μL とした。その後、 $\theta/2$ 法を用いて接触角を算出した。

(2) マイクロ波プラズマ CVD 法によるアモルファス炭素膜の作製と評価

基板の上にマイクロ波プラズマ CVD 法により、アモルファス炭素膜を作製した。原料ガスとして CH_4 、キャリアガスとして Ar を用いた。 CH_4 流量 (10、20、30 sccm)、Ar 流量 (50、100、250 sccm)、基板位置 (導波管から基板までの距離 50 mm、30 mm、0 mm) を変化させ、成膜した。基板バイアスを -100 V、全圧を 85 Pa、成膜時間を 30 分とした。作製した膜に対し、水滴接触角の測定、ラマン分光法による膜の構造およびフーリエ変換赤外吸収分光法 (FT-IR) による表面官能基の調査を行った。

(3) 高周波プラズマ CVD 法によるアモルファス炭素膜の作製と評価

マイクロ波プラズマ CVD 法を用いた高耐久性超撥水膜の作製を目指して、これまで、シリカ

粒子の添加とゾルゲル法を組み合わせた表面形状制御やマイクロ波プラズマ CVD 法を用いた硬質アモルファス炭素膜の作製を試みた。マイクロ波プラズマ CVD 法により作製した膜は柔らかいポリマー状で、プラズマの生成領域と基板の設置距離や CH_4/Ar の流量比を調整することで、アモルファス炭素を含んだ膜を作製することができた。しかし、現在の電源の出力では、マイクロ波プラズマ CVD 法により硬質のアモルファス炭素膜を作製することは難しいと考え、高周波プラズマ CVD 法によるアモルファス炭素膜の作製を行い、作製条件と構造および表面のぬれ性との関係について調査・検討を行った。マイクロ波プラズマ CVD 装置のチャンバー内に、新たに設計・製作した電極を設置し、RF 出力 100~250W でプラズマを生成させ、 CH_4 を原料ガスとしてアモルファス炭素膜を作製した。 CH_4 流量を 20 sccm、全圧を 3 Pa、成膜時間を 30 分とした。作製した膜に対し、水滴接触角の測定、ラマン分光法による膜の構造および FT-IR による表面官能基の調査を行った。

4. 研究成果

(1) シリカ粒子の添加とゾルゲル法を組み合わせた表面形状制御

① シリカ粒子を添加したシリカ膜の表面粗さ

図 1 に、粒子径の異なるシリカ粒子を添加したシリカ膜の表面粗さを示す。添加するシリカ粒子の量 (体積率)、粒径を変化させることで、約 1.1~4.3 μm の異なる表面粗さをもつ表面を作製できた。平均粒径 0.8 μm と 2.8 μm のシリカ粒子を添加して作製した試料では、シリカ粒子の添加量の増加とともに表面粗さが増加した。一方、平均粒径 0.5~1.0 μm のシリカ粒子を添加して作製したシリカ膜では、シリカ粒子の添加量を増加させても表面粗さは一定で、約 1.9~2.3 μm 程度であった。これは、添加したシリカ粒子の平均粒径にばらつきがあったことにより、大きな粒子の間隙を比較的小さな粒子が埋めたためと考えられる。

② アモルファス炭素成膜後のシリカ膜の表面粗さとぬれ性

図 2 に、アモルファス炭素を成膜後の試料 (添加したシリカ粒子の平均粒径 0.8 μm) の表面粗さを示す。アモルファス炭素成膜後の試料の表面粗さは、シリカ粒子を添加しないシリカ膜では約 1.4 μm 、添加したシリカ粒子の体積率が 1.1、1.7、2.2% のシリカ膜では、それぞれ約 1.9、0.9、1.5 μm となり、成膜前と比べて減少した。これはアモルファス炭素が、シリカ膜表面の凹凸構造に入り込み、凹凸構造を埋めたためと考えられる。

図 3 に、シリカ粒子の体積率を変えて作製した試料の水滴接触角を示す。アモルファス炭素成膜前のシリカ膜では、水滴接触角は 10° 以下で親水性であった。これは、シリカが親水性であることに加えて、シリカ粒子添加による表面粗さの増加によって親水性が増加したためである。これらのシリカ膜にアモルファス炭素を成膜することで、水滴接触角は約 90~120° 程度となり、撥水性となった。平均粒径 0.8 μm のシリカ粒子を添加した場合は、水滴接触角はシリカ粒子を添加しない膜では約 90°、シリカ粒子を 2.2% 添加した膜では約 118° 程度となり、シリカ粒子の添加量を増やすと水滴接触角が増加した。平均粒径 0.5~1.0 μm のシリカ粒子を添加した場合は、水滴接触角はシリカ粒子を 2.2% 添加した膜では約 100° 程度となり、シリカ粒子の添加量を増やすと水滴接触角が増加した。平均粒径 2.8 μm のシリカ粒子を添加した場合は、水滴接触角はシリカ粒子を 2.6% 添加した膜では約 85° 程度となり、シリカ粒子の添加量を増やすと水滴接触角が低下した。水滴接触角が大きい試料では、空気層が存在する Cassie のモデルが形成さ

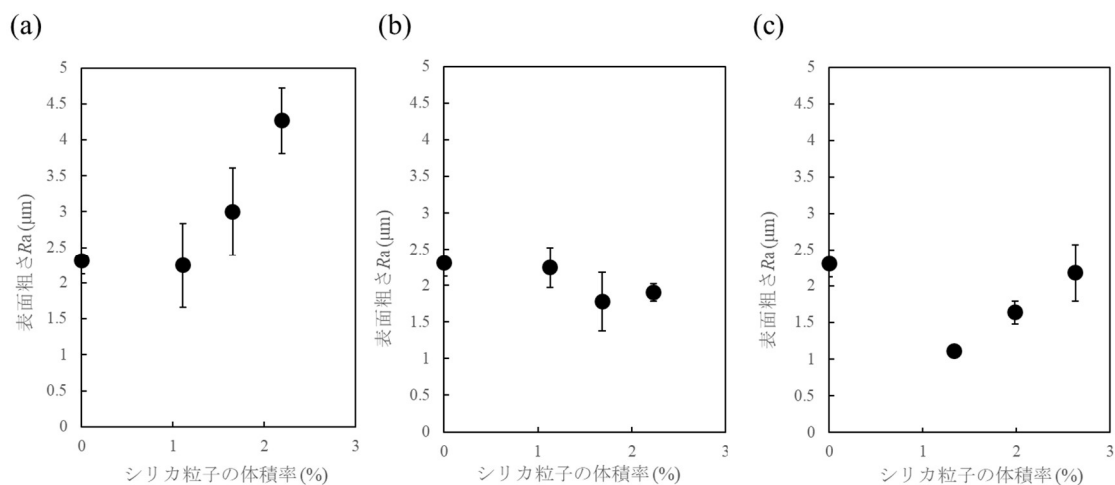


図 1 粒子径の異なるシリカ粒子を添加したシリカ膜の表面粗さ
 添加したシリカ粒子の平均粒径 (a) 0.8 μm 、(b) 0.5~1.0 μm 、(c) 2.8 μm

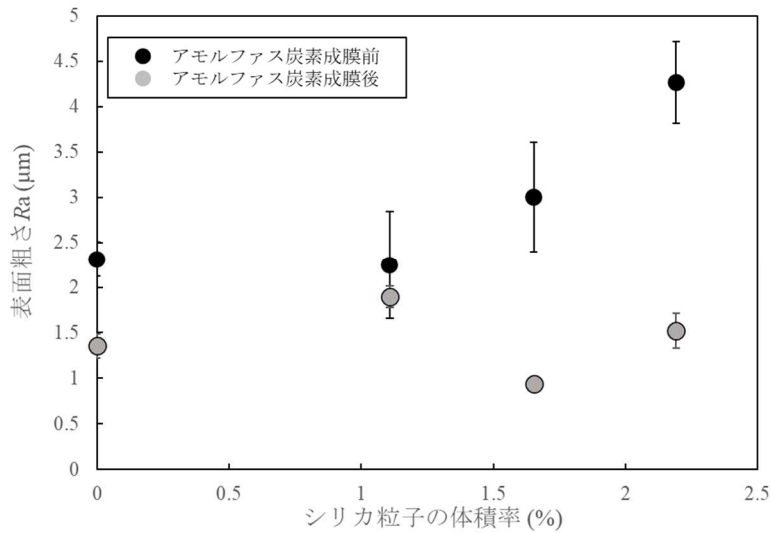


図2 アモルファス炭素膜で被覆したシリカ粒子添加シリカ膜の表面粗さ

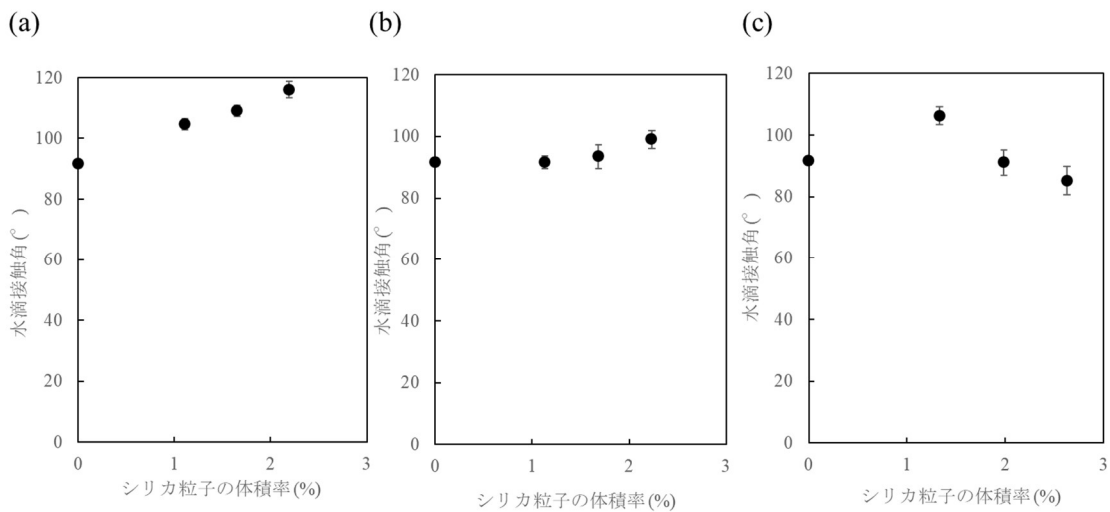


図3 アモルファス炭素膜で被覆したシリカ粒子添加シリカ膜の水滴接触角
添加したシリカ粒子の平均粒径 (a) 0.8 μm、(b) 0.5~1.0 μm、(c) 2.8 μm

れたと考えられる。また、平均粒径 2.8 μm のシリカ粒子で作製した試料では、表面粗さの増大とともに、表面の凹凸の間隔も大きくなって水と接触し、Wenzel のモデルを形成したため、水滴接触角が小さくなったと考えられる。これらの結果から、シリカ粒子の添加とゾルゲル法を組み合わせた表面形状制御とアモルファス炭素膜による被覆は、高耐久性超撥水膜の作製に対して有効であることが示唆された。

③ シリカ膜の均一性の検討

前節において作製した TEOS と水のみを用いたシリカ膜は、膜の均一性に問題があったため、溶媒にエタノールを添加することで、シリカ膜の均一性の向上を試みた。エタノールの添加量が 0、0.2 mol (TEOS : エタノールのモル比 1 : 2) では、膜表面に亀裂が生じ、剥離した。これは TEOS が水にほぼ溶解せず、油のように分離するため、溶液の混合が不十分となり、乾燥および焼結時に膜に局所的な応力がかかることで、亀裂が生じたと考えられる。一方、エタノールの添加量 0.4 mol (TEOS : エタノールのモル比 1 : 4) では亀裂は生じず、均一な膜を作製できた。エタノールに TEOS は可溶する。またエタノールはヒドロキシ基を持ち、水ともよく溶け合うので、TEOS と水がエタノールを介して十分に混合したため、成膜したとき、均一な膜となったと考えられる。

(2) マイクロ波プラズマ CVD 法によるアモルファス炭素膜の作製と評価

マイクロ波プラズマ CVD 法を用いた高耐久性超撥水膜の開発を目指して、マイクロ波プラズマ CVD 法を用いた硬質アモルファス炭素膜の作製を試みた。CH₄ を原料とし、膜の硬さを向上させるために、基板にバイアス電圧を印加した。さらに、成膜圧力、Ar/CH₄ 流量比、基板の設置位置等の成膜条件を変化させ、柔らかいポリマー状の膜ではなく、硬いアモルファス炭素膜が形成される成膜条件を調査・検討した。CH₄ 流量 10 sccm、Ar 流量 250 sccm、基板バイアス -100 V、

導波管から 50 mm の位置で作製した膜のラマンスペクトルでは蛍光バックグラウンドとともに、アモルファス炭素の形成を示す G-Band、D-Band が若干見られた(図 4(a))。CH₄ 流量 30 sccm、Ar 流量 50、100 sccm、導波管から 50 mm の位置で作製した膜はポリマー状の膜であった。また、CH₄ 流量 30 sccm、Ar 流量 50 sccm、導波管から 30 mm の位置で作製した膜のラマンスペクトルでは G-Band が見られた(図 4(b))。基板位置を導波管に近づけることで、より多くの炭素・炭化水素イオンが基板上に到達し、グラファイト構造が形成したと考えられる。しかし、基板位置を導波管に近づけすぎた場合(導波管から 0 mm の位置)は、膜は形成されなかった。CH₄ 流量 30 sccm、Ar 流量 50 sccm、導波管から 30 mm の位置で作製した膜表面の水滴接触角は 95° となり、撥水性を示した。

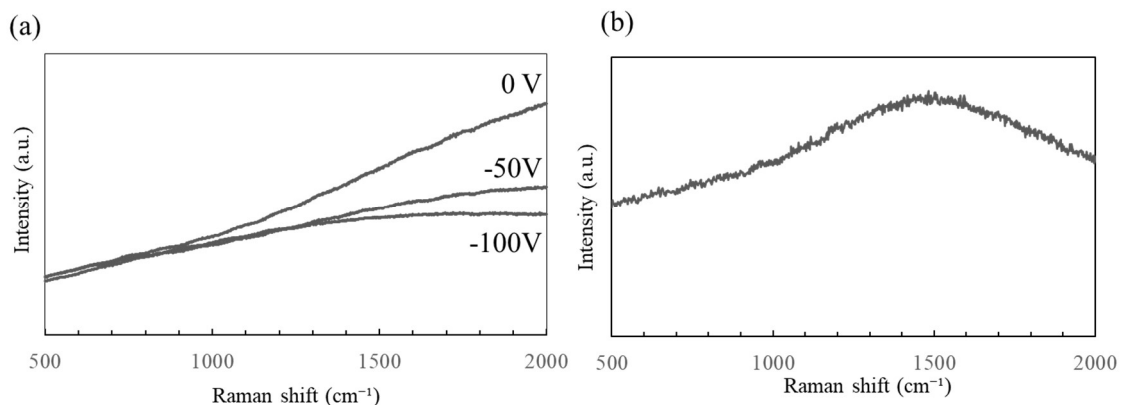


図 4 (a) 基板バイアスを印加して作製した膜のラマンスペクトル
(Ar 流量: 250 sccm、CH₄ 流量: 10 sccm)
(b) 導波管から 30 mm の位置で作製した膜のラマンスペクトル
(Ar 流量: 50 sccm、CH₄ 流量: 30 sccm)

(3) 高周波プラズマ CVD 法によるアモルファス炭素膜の作製と評価

高周波プラズマ CVD 法を用いて作製した膜のラマンスペクトルを図 5 に示す。アモルファス炭素の形成を示す G-Band、D-Band が見られ、マイクロ波 CVD 法で作製した膜とは異なり、硬質の膜が形成されていると考えられる。RF 出力 100、250 W で作製した膜の水滴接触角は、それぞれ約 76、86° となり、撥水性であった。

これまでの研究で作製した表面形状を制御したシリカ膜上に、RF プラズマ CVD 法により作製したアモルファス炭素を成膜することで、高耐久性超撥水膜が作製可能である。ただし、マイクロ波プラズマ CVD 法で作製した膜の方が軟質だが、撥水性が高いため、RF プラズマとマイクロ波プラズマを適度に組み合わせることで、耐久性と撥水性両方に優れた膜が作製できる可能性がある。

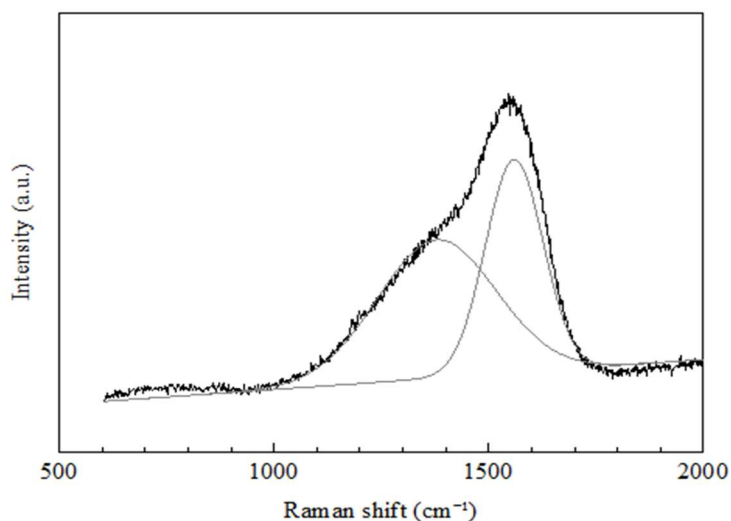


図 5 RF 出力 100W で作製した膜のラマンスペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔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
研究分担者	稗田 純子 (Hieda Junko) (40566717)	名古屋大学・工学研究科・准教授 (13901)	
研究分担者	上野 智永 (Ueno Tomonaga) (20611156)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	

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