

フッ素-シリカハイブリッドコーティングによる 透明超撥水表面の形成

疋田真也・田中敬二*・中村哲也**・高原 淳***・梶山千里****

財団法人 化学技術戦略推進機構 ☎ 812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1
*九州大学大学院工学研究院応用化学部門 ☎ 812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1
**日本油脂(株) 化成研究所 ☎ 470-2398 愛知県知多郡武豊町字西門 82 番地
***九州大学先端物質化学研究所 ☎ 812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1
****九州大学 ☎ 812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

(2005年3月3日受付; 2005年6月14日掲載決定)

Transparent Super-Hydrophobic Coatings Based on Fluoroalkylsilane-Silica Hybrid Materials

Masaya HIKITA, Keiji TANAKA*, Tetsuya NAKAMURA**, Atsushi TAKAHARA*** and Tisato KAJIYAMA****

Japan Chemical Innovation Institute, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University,
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

**NOF Corp., 82 Nishimon, Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi 470-2398

***Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

****Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

(Received March 3, 2005 ; Accepted June 14, 2005)

A simple and easy method to prepare super-hydrophobic surface was proposed. Sol-gel films were prepared by hydrolysis and condensation of alkoxysilane compounds. The roughness and free energy at the film surface were controlled by changing the amounts of colloidal silica particles and fluoroalkylsilane, respectively. When both amounts were optimized in a sol-gel film, the surface exhibited an excellent repellency to not only water but also oil. The sol-gel film obtained could be coated onto any solid substrate by a single process. The durability and transparency of the coated layers were sufficient to be applied for practical uses.

1. 緒 言

高分子表面を改質して機能を付与することは、機能性材料を構築する上で重要である。その代表例として撥水・撥油性があげられる¹⁾。表面に撥水・撥油性を付与することは、汚れの付着防止、着雪着氷の抑制、視認性の向上、流動抵抗の低減あるいは防錆等の機能を有する材料開発につながる。

固体表面の撥水・撥油性は、主に表面の化学的性質と幾何学的形状に支配されることが知られている²⁾。化学的性質により撥水・撥油性を示す物質としては、表面エネルギーの小さなシリコンやフッ素含有炭化水素化合物が代表的である³⁾。また、表面形状により撥水・撥油性が向上する例としては、蓮の葉や羽毛があげられる⁴⁾。特に、凹凸を有する表面では液滴との接触面積が小さく、

表面と液滴の間に空気層が形成される。このような場合、超撥水および高撥油性が発現され、対水接触角で 150° 、対油接触角でも 100° 以上が十分に達成できる⁵⁾。

1950年代より、種々の方法に基づく超撥水表面の構築例が報告されている⁶⁾。表面の低エネルギー化の手法としては、フッ素系シランカップリング剤やフッ素含有ポリマー等によるコーティングが主流である。一方、表面形状の制御に関しては、フィラーの添加⁷⁾、プラズマエッチング⁸⁾、メッキ⁹⁾、凝固¹⁰⁾、型取¹¹⁾、相分離¹²⁾、結晶性¹³⁾等の種々の方法論が報告されている。しかしながら、従来の方法では、「操作が煩雑」、「表面凹凸層の機械的強度が弱い」、「表面ラフネスによる光散乱」等の問題があった。

本研究では、簡便な手法によって実用強度を有する透明超撥水表面構築法の確立を目的とし、表面形態およびフルオロアルキル基の表面凝集構造と撥水・撥油性能との関係を詳細に検討した。

E-mail: takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

2. 実 験

2.1 試薬

テトラエチルオルトシリケート (TEOS), コロイダルシリカ (平均粒子径; 約 10 nm, 30% イソプロピルアルコール分散溶液), パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン (FOETES) および塩酸 (36% 水溶液) をそれぞれ東京化成(株), 日産化学工業(株), アズマックス(株) およびナカライテスク(株) より購入し, そのまま使用した。

2.2 超撥水膜調製手順

Fig. 1 は超撥水膜の調製手順である。TEOS/0.1 N 塩酸水溶液=1/2 mol% に対して, 所定量の FOETES およびコロイダルシリカを配合した。次に, シリコンウエハ上にスピコート法で製膜を行い, 423 K にて 1 時間加熱処理を行った。フーリエ変換赤外吸収分光 (FT-IR) 測定において, Si-O-Si 結合に帰属される 800, 1,050, 1,150 cm^{-1} の吸収ピーク強度が一定値に到達することより, ゴルゲル膜の形成を確認した。装置には, Perkin Elmer 社製 Spectrum One を使用した。

2.3 各種物性評価法

調製した膜の表面ラフネスは, TopoMetrix 社製 TMX 2100 型原子間力顕微鏡 (AFM) および日立製作所(株) 製 H-7500 型透過電子顕微鏡 (TEM) 観察に基づき評価した。TEM 観察用の試料は, エポキシ樹脂に包埋後, ミクロトームにより厚さ約 100 nm に調製した超薄切片を用いた。表面化学組成は, Physical Electronics 社製 PHI ESCA 5800 を用いた X 線光電子分光 (XPS) 測定に基づき評価した。元素濃度の深さプロファイルは, 光電子の放出角を変化させることで評価した。膜の撥水・撥油性は, Krüss 社製 DSA-10 型接触角計を用い, 純水およびドデカンに対する前進/後退接触角により評価した。

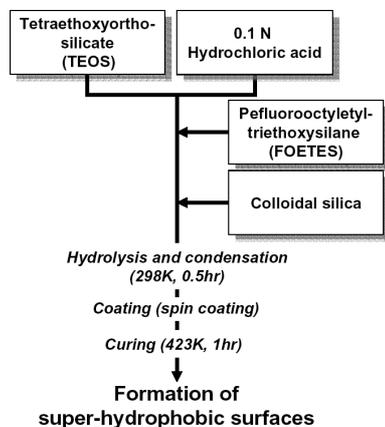


Fig. 1. Preparation procedure for super-hydrophobic surfaces.

前進接触角 (θ_A) は 4 μl の液滴を基板上に滴下した際の接触角, 後退接触角 (θ_R) は滴下した液滴を吸い上げる際, 2 μl になった時の接触角と定義した。さらに, 微小水滴に対する撥水性は, 環境制御型走査電子顕微鏡 (ESEM) 観察により評価した。装置には, (株)ニコン社製 XL 30 を用いた。試料室中に膜を導入した後, 圧力を 50 Pa に降下し約 273 K に冷却した。その後, 試料室内を 273 K における水の飽和水蒸気圧である 620 Pa に設定した。微小水滴が膜表面に結露する様子を *in situ* で観察した¹⁴⁾。観察は試料を水平より 40° 傾けて行った。

3. 結果および考察

3.1 フッ素系シランカップリング剤添加量の影響

撥水・撥油性は表面のラフネスおよび自由エネルギーと密接に関係している。このため, 表面ラフネスを付与するためのコロイダルシリカ含量を一定に保ったまま, FOETES 添加量を変化させることで表面化学組成の影響について検討した。Fig. 2 は純水およびドデカンに対する前進接触角, ならびに, フッ素/ケイ素元素比 (F/Si) の FOETES 添加量依存性である。コロイダルシリカ添加量は 30 wt% で固定した。FOETES 添加量の増加に伴い, 接触角および (F/Si) 値は増加し, 15 wt% 以上では, 水に対する接触角は 150° ならびにドデカンに対する接触角は 110° で一定値に到達した。この撥水・撥油性のレベルは, 従来報告されている中で最も高いもののひとつである。一方, (F/Si) 値は 15 wt% 以上でも増加する傾向を示した。以上の結果より, FOETES 添加量 15 wt% 以上で調製した膜表面はフルオロアルキル基で十分に被覆されていると結論できる。比較として, フッ素を含まないアルキル系シランカップリング剤であるオクタデシルトリエトキシシラン (OTES) を 26 wt% 添加して調製した膜表面の接触角を測定した。純水およびドデカンに対する接触角は, それぞれ 133° および 0° であった。この結果は低表面エネルギー化成分としてフッ

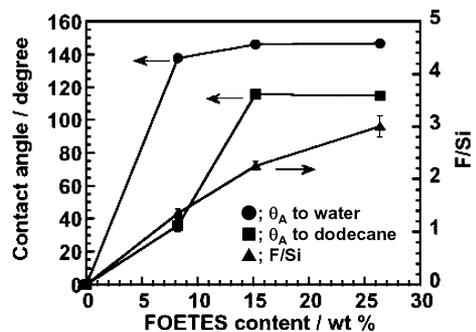


Fig. 2. FOETES content dependence of advanced contact angle and F/Si atomic ratio.

素化合物が必須であることを示している。

接触角に大きな変化が観測された FOETES 添加量 8 および 15 wt % で調製した膜におけるフッ素の深さプロファイルを検討した。Fig. 3 は XPS 測定に基づき評価した (F/Si) 値に対する光電子放出角依存性である。sin θ が小さいほど、分析深さが浅いことを意味している。FOETES 添加量を 15 wt % として調製した膜では、sin θ が小さくなるほど (F/Si) 値は増加した。この結果は膜表面に近づくほどフッ素原子濃度が高くなることを示している。また同膜では、FOETES を 8 wt % として調製した膜と比較して、全ての sin θ で (F/Si) 値は高い値を示した。

Fig. 3 (a) に示す実測値から、Paynter のアルゴリズムを用いたモデル解析法に基づき、(F/Si) 値の深さプロファイルの評価した¹⁵⁾。その結果、FOETES 添加量が 15 wt % の場合、厚さ約 8 nm のフッ素濃縮層を仮定することで実測値を良く再現できた。表面でのフッ素濃度は (F/Si) 値=2.8 とした。一方、FOETES 添加量が 8 wt % の場合、表面フッ素濃度 (F/Si) 値を 1.4、厚さ約 5 nm を仮定することで、実測値を良く再現できた。モデル解析により得られた (F/Si) 値の深さプロファイルより、FOETES 添加量 15 wt % で調製した膜の場合、8 wt % の場合と比較して、表面近傍でのフッ素の濃縮が顕著であることが明らかとなった。

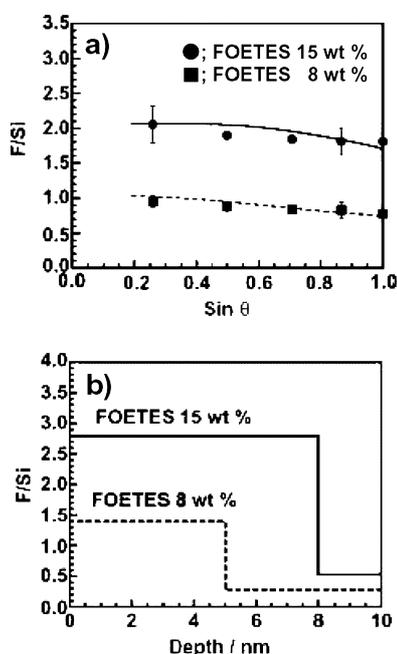


Fig. 3. Relation between sin θ and F/Si for sol-gel films containing FOETES of 8 wt % and 15 wt % shown in (a). Symbols are experimental data sets, and solid and dot curves are the best-fit ones calculated on the basis of model depth profiles shown in (b).

3.2 コロイダルシリカ添加量の影響

3.1 では、表面ラフネスを一定にして表面化学組成の影響について検討した。その結果、FOETES 添加量により、表面化学組成を制御できることが明らかとなった。そこで本節では FOETES 添加量を 15 wt % に固定し、コロイダルシリカ添加量を変化させることで、表面ラフネスの影響について検討した。Fig. 4 は純水およびドデカンに対する動的接触角のコロイダルシリカ添加量依存性である。また、Fig. 5 は AFM 観察に基づき評価した、ゾルゲル膜表面の二乗平均粗さ (rms roughness) および相対面積比 (relative area) のコロイダルシリカ添加量依存性である。Fig. 5 挿入図には、コロイダルシリカ添加量を 13, 32 および 38 wt % として調製した膜表面の AFM 像も示した。

コロイダルシリカを添加せずに調製した膜の表面は平滑であり、純水およびドデカンに対する接触角は、それぞれ、100 および 40° であった。コロイダルシリカの添加に伴い、表面ラフネスおよび接触角が急激に増加した。コロイダルシリカ添加量約 10~30 wt % の範囲において調製した膜の表面ラフネスは 30~70 nm 程度と顕著であった。この範囲では、水に対する接触角は約 150° であり、そのヒステリシスはほぼゼロであった。接触角ヒステリシスは、前進接触角および後退接触角の差で定義され、表面の安定性を示す指標である。すなわち、接触角ヒステリシスの小さな表面は安定であるといえる。また、ドデカンに対する接触角は若干の接触角ヒステリシスを示したものの、約 110° であった。Fig. 4 の上に示した CCD 像は、コロイダルシリカ添加量を 0 および 32 wt

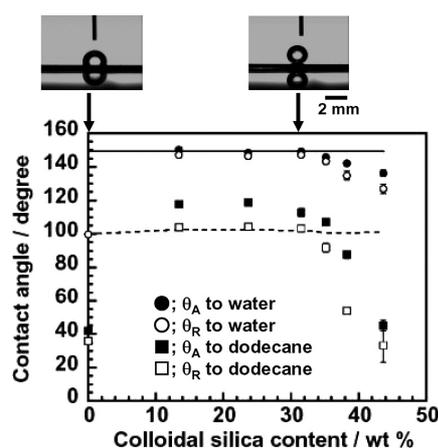


Fig. 4. Colloidal silica content dependence of dynamic contact angle. Upper micrographs show water droplets on the surface of the sol-gel films containing colloidal silica of 0 wt % and 32 wt %. Solid and dot lines denote contact angles predicted by Cassie's and Wenzel's equations, respectively.

%として調製した膜表面における水滴の様子である。32 wt%添加時には水滴はほぼ真球状であり、超撥水表面の形成が視覚的に確認できる。興味深いことに、30 wt%以上コロイダルシリカを添加して調製した膜の表面では、二乗平均粗さは15 nm程度と減少し、付随して接触角も減少した。また、表面ラフネスはTEM観察においても検討した。

Fig. 6はコロイダルシリカ添加量を13, 32および38 wt%として調製した膜の断面TEM観察像である。Fig. 6中、相対的に黒く観察されている部分は、コロイダルシリカの凝集体に対応する。コロイダルシリカ添加量が13および32 wt%では、コロイダルシリカの凝集体が膜

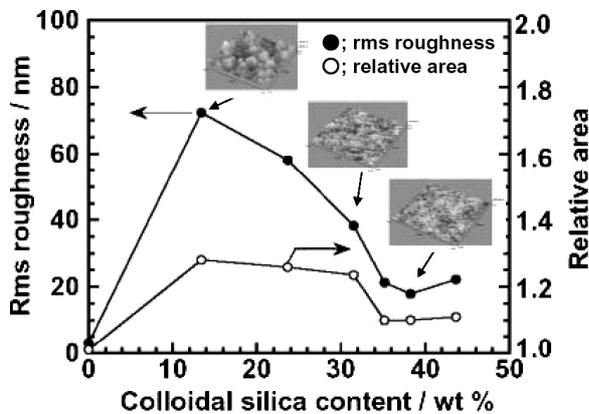


Fig. 5. Colloidal silica content dependence of rms roughness and relative area. Insets show AFM images of sol-gel films containing colloidal silica of 13 wt %, 32 wt % and 38 wt %. Magnification is the same for all AFM images. Area of $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ is shown and the maximum height for the images is 600 nm.

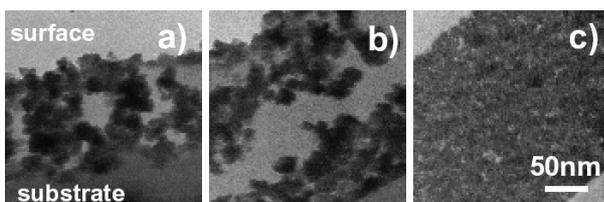


Fig. 6. TEM images of sol-gel films containing colloidal silica of a) 13 wt %, b) 32 wt % and c) 38 wt %.

表面に偏析していることが明らかである。一方、38 wt%添加した系では、コロイダルシリカは膜方向に均一に分布しており、凝集体の表面偏析は起こっていない。それゆえに、調製した膜表面のラフネスは、コロイダルシリカの凝集体形成、さらにはその表面偏析に起因すると結論できる。

表面ラフネスと接触角の関係は、Wenzel および Cassie の関係式により表すことができる。Wenzel の式によると、接触角 θ は式 (1) のように表される¹⁶⁾。

$$\cos\theta = r\cos\theta_{\text{flat}} \quad (1)$$

式中 r は相対面積比、 θ_{flat} は平滑表面での接触角である。したがって、 θ_{flat} が 90° 以上の場合、接触角は表面ラフネスにより、見かけ上増加する。 θ_{flat} は 100° であり、コロイダルシリカ添加量が 10~30 wt% の時、AFM より算出した r は 1.24 から 1.28 の範囲であった。したがって、Wenzel の関係式による見かけ上の接触角は、Fig. 4 中の点線で示すように、 102.4° から 102.8° の範囲の値となる。しかしながら、これらの値は、実験値と一致しない。実際には、表面ラフネスがさらに大きくなると、液滴は表面に浸透しなくなる。すなわち、固液界面に空気層が形成され、結果として、接触角は著しく増加する。この場合、表面ラフネスと接触角の関係は Cassie の関係式 (式 (2)) に従う¹⁷⁾。

$$\cos\theta = f\cos\theta_{\text{flat}} + f - 1 \quad (2)$$

式中 f は液滴と凹凸表面との接触比率を示す。 f を 0.15 とした場合、凹凸表面での見かけの接触角は約 150° となり、Fig. 4 中実線で示すように実験値をよく再現できる。それゆえに、10~30 wt% の範囲でコロイダルシリカを添加した場合、固液界面に空気層が形成されて、接触角が増加したと考えられる。

Fig. 7はコロイダルシリカ添加量を13, 32および38 wt%として調製した膜上の水滴をESEMで観察した結果である。コロイダルシリカ添加量13および32 wt%の場合、水滴は真球状に成長していることが明らかである。一方、コロイダルシリカ添加量38 wt%の場合、水滴は形がそろっておらず、部分的に濡れ広がっていた。この観察結果は微小水滴に対しても、表面ラフネスが接

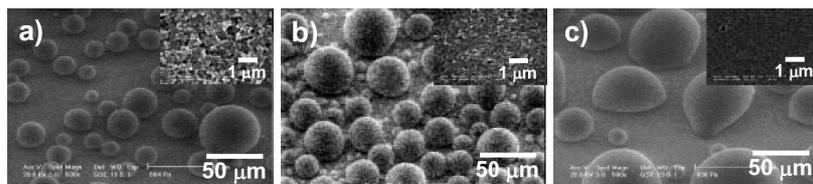


Fig. 7. ESEM images of water droplets on sol-gel films containing colloidal silica of a) 13 wt %, b) 32 wt % and c) 38 wt %. Insets show ESEM images for sol-gel films.

触角に影響を及ぼすことを示している。また、Fig. 7 中右上に示すゾルゲル膜表面の ESEM 観察結果より、コロイダルシリカ添加量の増加に伴い表面ラフネスが減少している様子が観察できる。この結果は、AFM 観察の結果とよく一致していた。

3.3 透明ポリマーフィルムへの応用

これまでの検討結果より、FOETES 15 wt %、コロイダルシリカ 30 wt % を含むゾルゲル溶液を用いて調製した膜表面は安定に超撥水性を示すことを明らかにした。同組成のゾルゲル溶液を、汎用透明ポリマーフィルムであるポリエチレンテレフタレート (PET) 上へスピンコート法により塗布した。コーティング膜の二乗平均粗さは約 30 nm であり、シリコンウエハの場合と同等であった。Fig. 8 はゾルゲル膜をコーティングした PET フィルムの紫外可視吸収 (UV-Vis) スペクトルである。ゾルゲル膜のコーティング前後で透過率はほとんど変化せず、可視光領域において透過率は約 80 % であった。Fig. 8 の挿入図は、ゾルゲル膜をコーティングした PET フィルム上の水滴の様子である。その接触角は約 150° であり、基材としてシリコンウエハを使用した場合と同様、超撥水表面を形成できた。

従来報告されている方法では、超撥水表面凹凸層の機

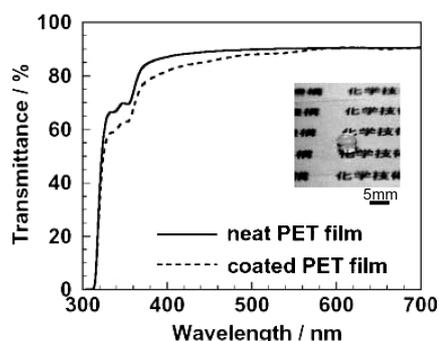


Fig. 8. UV-Vis spectra of neat and coated PET films. Inset shows CCD image of a water droplet on PET film coated by sol-gel film.

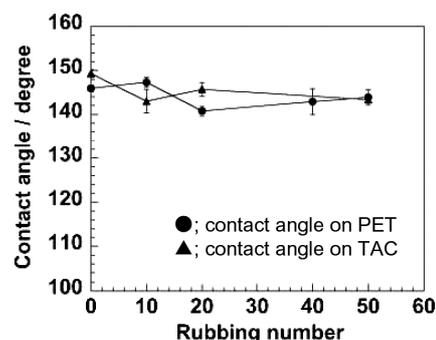


Fig. 9. Rubbing number dependence of contact angle.

械強度が弱いことが問題であった。ここでは超撥水膜表面をラビングし、その前後で接触角を測定することで膜表面の機械強度を検討した。ラビングには新東科学(株)社製摩擦試験機トライボギア TYPE: 14 DR を用いた。クロスを用いて荷重 240 Pa でラビングを行った。Fig. 9 は PET およびトリアセチルセルロース (TAC) フィルム上に形成したゾルゲル膜表面の接触角とラビング回数との関係である。PET および TAC フィルム上に形成されたゾルゲル膜表面の接触角はラビング 50 回往復前後でほとんど変化しなかった。この結果は、今回最適化した超撥水膜表面が実用強度を有していることを示している。

4. 結 論

透明な超撥水表面の簡便な構築法の確立を目的に検討を行った。その結果、最適量的コロイダルシリカおよびフッ素系シランカップリング剤を配合したゾルゲル膜により、透明な超撥水表面を形成することができた。さらに、この超撥水膜は、諸種の基材へ適用可能であり、実用強度も有していた。

文 献

- 1) M. Schrader and G. Loeb: "Modern Approach to Wettability: Theory and Applications" (Plenum Press, New York, 1992).
- 2) R.E. Johnson and R.H. Dettre: *Adv. Chem. Ser.* **43**, 112 (1963).
- 3) 中前勝彦: *工業材料* **44**, 26 (1996).
- 4) A. Otten and S. Herminghaus: *Langmuir* **20**, 2405 (2004).
- 5) S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda and K. Tsujii: *J. Colloid Interf. Sci.* **208**, 287 (1998).
- 6) A. Nakajima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *Monatsh. Chem.* **132**, 31 (2001).
- 7) H. Sasaki and M. Shouji: *Chem. Lett.* **27**, 293 (1998).
- 8) J.P. Youngblood and T.J. McCarthy: *Macromolecules* **32**, 6800 (1999).
- 9) Y. Kunugi, T. Nonaku, Y-B. Chong and N. Watanabe: *J. Electroanal. Chem.* **353**, 209 (1993).
- 10) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoha and K. Tsujii: *Langmuir* **12**, 2125 (1996).
- 11) J. Bico, C. Marzolin and D. Quere: *Europhys. Lett.* **47**, 220 (1999).
- 12) Q. Xie, J. Xu, L. Feng, L. Jiang, W. Tang, X. Luo and C. C. Han: *Adv. Mater.* **16**, 302 (2004).
- 13) K. Tadanaga, N. Katata and T. Minami: *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 3213 (1997).
- 14) 斎藤博之, 高井健一, 高沢寿佳: *表面技術* **46**, 86 (1995).
- 15) R.W. Paynter: *Surf. Interface Anal.* **3**, 186 (1981).
- 16) R.N. Wenzel: *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988 (1936).
- 17) A.B.D. Cassie and S. Baxter: *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944).