



Title	化学吸着技術を用いて作製した超撥水・撥油表面の研究
Author(s)	Tsuji, Issei; Ohkubo, Yuji; Ogawa, Kazufumi
Citation	表面技術. 2008, 59(7), p. 460-464
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/84520">https://hdl.handle.net/11094/84520</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 研究論文

## 化学吸着技術を用いて作製した超撥水・撥油表面の研究

辻 一誠\*, 大久保雄司\*, 小川 一文\*

\*香川大学 大学院工学研究科(〒761-0396 香川県高松市林町 2217-20)

## Study on Super-Hydrophobic and Oleophobic Surfaces Prepared by the Chemical Adsorption Technique

Issei TSUJI\*, Yuji OHKUBO\* and Kazufumi OGAWA\*

\*Graduate School of Engineering, Kagawa University (2217-20, Hayashi-cho, Takamatsu-shi, Kagawa 761-0396)

A study was conducted of preparation techniques for superhydrophobic and oleophobic surfaces by forming a roughened surface and preparing a hydrophobic monolayer, which never fills up the roughened surface when the roughened surface is coated by the monolayer. In this study, the techniques employed in preparation of the surfaces consisted of the following two steps.

(1) Forming of a fractal-like structure on the surface of an aluminum substrate by sand-blasting and the electrolytic etching, wherein roughness was obtained at the microlevel by sand-blasting and further roughness was obtained at the nanolevel by the electrolytic etching after the sandblasting.

(2) Modification of the roughened surface of the substrate with a HDFS (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl trimethoxysilane) monolayer, wherein the HDFS monolayer was prepared by means of a chemical adsorption technique, which provides a surface with the lowest surface energy surface on earth.

The largest contact angles obtained with water and oil in this study were  $\theta_w = 152^\circ$  and  $\theta_o = 135^\circ$ , respectively. The optimum conditions of these roughnesses were ca. 150  $\mu\text{m}$  with sand-blasting and tens of nm with electrolytic etching.

**Keywords:** Etching, Oleophobic, Contact Angle, Chemically Adsorbed Monolayers

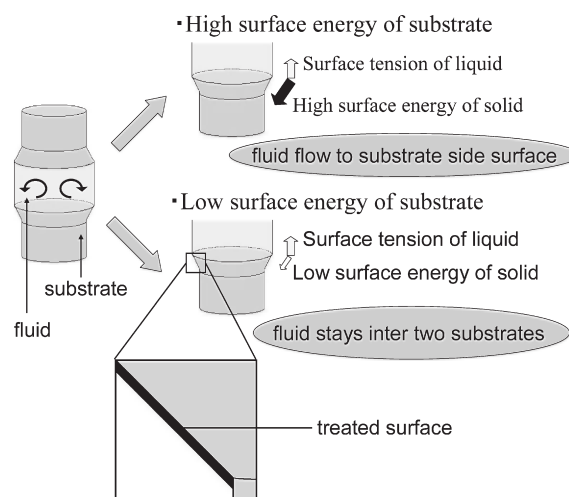
## 1. 緒 言

現在、宇宙航空研究開発機構(JAXA)では、2008 年末に打ち上げる国際宇宙ステーション“日本実験棟「きぼう」”でマランゴニ対流実験を計画している。マランゴニ対流とは、流体の表面張力が不均質になることで流れが発生する対流である。この実験では、流体(シリコンオイル)を側面のない二つの基材で挟み、基材同士の温度差によって密度を変化させ流体を対流させる<sup>1),2)</sup>。このとき、現状では、流体の表面張力が小さく、基材の表面張力が大きいため、基材の濡れ性が大きく、流体が宇宙空間で漏れ出すという問題があった。そこで、基材表面の表面エネルギーを低減させて、漏れを防止する研究を行っている(図1参照)。

表面の濡れ性は、その表面の化学的組成によって大きく変化する。一般に、撥水・撥油性は、表面エネルギーを低下させる官能基が表面上に存在することで得られる。よく知られている表面エネルギーの小さな材料は、ポリテトラフルオロエチレンであり、 $\text{CF}_2$ 基の存在が表面エネルギーの低下に寄与している。他に、固体の表面エネルギーを低下させる官能基はいくつか存在し、それら官能基の持つ表面自由エネルギーの大小関係は、 $-\text{CH}_2->-\text{CH}_3>-\text{CF}_2->-\text{CF}_2\text{H}>-\text{CF}_3$ となることが Zisman らによって報告された。特に、 $\text{CF}_3$ 基が最密に充填されたとき、その表面エネルギーは最も低くな

り、その値は約 6 mN/m である<sup>3),4)</sup>。このような表面エネルギーの低い材料を用いても、平坦な表面での水滴接触角は  $120^\circ$ 程度である<sup>5),6)</sup>。

なお、我々の研究で、平滑な基板の上に  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ を用いて単分子膜を形成させたとき、この基板上的での水滴接触角は  $118^\circ$ 、n-ヘキサデカンおよびシリコン



**Fig. 1** The schematic diagram of our setup for the Marangoni convection.

オイルでの油滴接触角は、それぞれ  $70^\circ$  と  $60^\circ$  であり、その臨界表面エネルギーは Zisman plot より、約  $7 \text{ mN/m}$  であった。

したがって、現在のところ、このような最小表面エネルギーの物質を用いても平坦な基板表面においては、超撥油性<sup>7)~11)</sup>を実現することは不可能であるが、表面に微細な凹凸を形成することで基材表面の見かけ上の表面エネルギーを小さくすることは可能である<sup>12)~21)</sup>。

そこで、本研究では、基材表面に凹凸を形成し、かつ、この凹凸を損なわず低表面エネルギー膜を形成することによりシリコンオイル(表面エネルギー： $20 \text{ mN/m}$ )の接触角が  $90^\circ$  以上となることを目的とした。

## 2. 化学吸着単分子膜

溶媒に反応性を持つ吸着剤を溶解させた化学吸着液に基板を浸漬すると、化学吸着分子間で種々の相互作用を及ぼしながら自発的に配列し、基材表面に化学結合した単分子膜を形成する<sup>22),23)</sup>。

本研究では、化学吸着剤に HDFS：ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリメトキシシランを用いた。この化学吸着分子は、機能部位(単分子膜の性質を決定する部分)にフッ化炭素基を、反応部位(分子と基板が共有結合で反応する部分)にメトキシシリル基を、鎖部位(機能部位と反応部位を結ぶ部分)に炭化水素を持っている。

この分子は、以下のいずれかの反応によって化学吸着単分子膜(CAM：Chemically Adsorbed Monolayer)となる。

(1) 化学吸着分子の反応部位が、水分子(溶媒中、もしくは基板表面に吸着されているわずかな水分)と脱メタノール反応を起こしてシラノール基となり(図2-II)、さらに基板や隣接する化学吸着剤分子のヒドロキシル基と脱水縮合反応を起こして、シロキサン結合が形成される(図2-III)。

(2) 化学吸着分子の反応部位が基板上的ヒドロキシル基と直接脱メタノール反応を起こして、シロキサン結合を形成する(図2-IV)。

(3) (1), (2)のプロセスが共に起こる(図2-II, III, IV)。

## 3. 実験方法

### 3. 1 凹凸表面の作製

#### 3. 1. 1 プラスト加工

プラスト加工は、基板に粒状のアルミナを高压で吹き付けることで表面にマクロな凹凸を作製するものである。本研究では、表1に示す5種類のアルミナでプラスト加工を行った。なお、プラスト条件は、圧力  $4 \text{ kg/cm}^2$ 、処理時間  $2.4 \text{ sec/cm}^2$  とした。

#### 3. 1. 2 電解エッチング

電解エッチングは、電解液中で基材(ワーク)を陽極、他の電極を陰極とし直流電流を印加することによりエッチングするものである。本研究では、陽極にアルミ基板、陰極に銅、

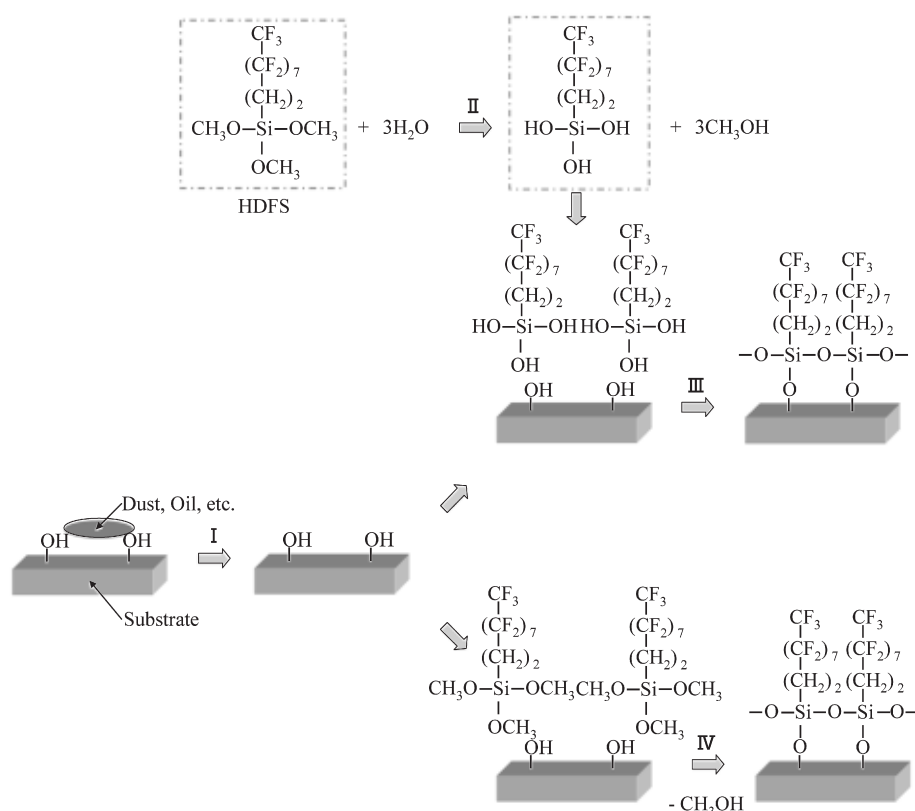


Fig. 2 The process for preparing the chemically adsorbed monolayer on the substrate.

- I : Remove dusts, oil, and etc.
- II : Dealcoholization reaction
- III : Condensation polymerization
- IV : Direct dealcoholization reaction

エッチング液にリン酸水溶液 1 M を用いて、電流制御で処理した。このときのエッチング条件は、電流密度 0.80～1.76 A/cm<sup>2</sup>，処理時間 10, 30, 60 秒とした。

3. 1. 3 プラスト加工+電解エッチング

第一段階の大きな凹凸表面(μm レベル)の作製工程としてプラスト加工を行った。プラスト加工後、電解エッチングで第二段階の小さな凹凸表面(数十 nm)の作製工程を行った。

3. 2 化学吸着単分子膜の形成

3. 2. 1 基板の洗浄

基板上に塵や油などの汚れが存在すると、単分子膜が形成できなくなるため、吸着前の基板洗浄は十分行わなければならない。3.1 で作製した凹凸表面基板は、純水、エタノール、クロロホルムを用いて、それぞれ 5 分間超音波洗浄した。

3. 2. 2 化学吸着液の作製

HDFS(東芝シリコン(株))を脱水クロロホルム(99.0%，Wako)で希釈し、0.1 M の HDFS 希釈液を作製した。さらに、フロン系溶媒(365 LIVE，大和化学工業)に前記希釈液と触媒を添加し、かく拌して 0.5×10<sup>-3</sup>M の化学吸着液を作製した。

3. 2. 3 吸着膜の作製

3.2.1 で洗浄したすべての基板を、前記化学吸着液(実験 3.2.2)に室温で 2 時間浸漬した。このとき、基板 1 枚(25×50 mm<sup>2</sup>)当たり 20 ml の化学吸着液を用いた。浸漬後、吸着液から引き上げ、24 時間大気中に放置し化学吸着分子と基板を十分反応させた。さらに、表面に残った未反応分子は、エタノール、クロロホルムで超音波洗浄して除去した。このような工程で凹凸基板上に CAM を形成した。

なお、吸着液から引き上げ後、すぐに洗浄した基板は、化学吸着分子と基板が十分に反応していないため、洗浄による

接触角の低下が見られた。この問題は、引き上げ後、一定時間以上大気中に放置することで解決できた。そのため本研究では、この放置時間を 24 時間とした。

3. 3 評価

撥水撥油単分子膜形成後、走査電子顕微鏡(FE-SEM，日立 S-900)を用いて、基板の表面形状を観察した。また、マイクロオーダーの表面粗さは、粗さ測定器(SE-1700 α-39，小坂研究所)で測定し、山の高さと山の間隔の比を求めた。

接触角測定により、撥水・撥油性を評価した。この際、基板を純水に浸漬し、除電を行った後に測定した。接触角は、自動接触角計(CA-VP 150 型，協和界面科学)を使用し、液滴法で測定した。なお、撥油性の評価には n-ヘキサデカンを用いた。すべての接触角は 6 μL の液滴で、5 点の平均値により求めた。

4. 結果と考察

4. 1 プラスト加工

アルミニウム表面基板をプラスト加工した後、化学吸着単分子膜を形成した基板の接触角を表 2 に示す。

表 2 から、アルミナ粒子# 30 によりプラスト加工した後に、HDFS 単分子膜を形成した基板(Sample A-1)は、最も高い接触角を示した。ここで、表面粗さ計を用いて、プラスト加工後の基板の粗さを測定した結果から、山の高さと山の間隔の比を求めた。この比と水滴・油滴接触角の関係を図 3 に示す。図 3 から、山の高さに対する山の間隔の比が大きいほど接触角も大きくなった。このために、Sample A-1 の接触角が最も高くなったものと考えられる。

Table 2 Contact angles of the sandblasted surfaces after being modified with the HDFS monolayer.

Sample No.	Type of the Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> grain	Water contact angle (deg)	Oil contact angle (deg)
A-1	# 30	144	102
A-2	# 60	143	99
A-3	# 80	144	100
A-4	# 100	140	91
A-5	# 220	140	91

Oil : n-hexadecane

Table 1 Type of the grain size.

Type of the Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> grain	Diameter range (μm)
# 30	707～595
# 60	297～250
# 80	210～177
# 100	149～125
# 220	74～53

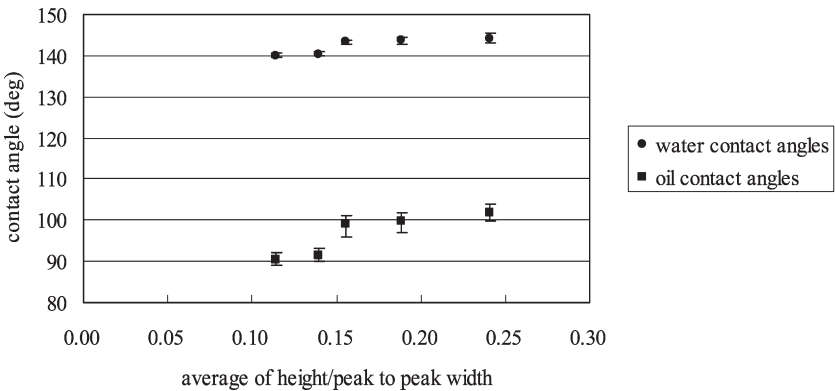


Fig. 3 Contact angle changes as a function of average of height/peak to peak width of the roughness on the sandblasted surfaces.

また、アルミナ粒子# 30 を用いたブラスト加工後の表面 SEM 写真を図 4 に示す。図 4 から、アルミナ粒子# 30 により形成された凹凸は、マイクロオーダーであることが確認できた。さらに、粗さ測定の結果、この基板表面の凹凸の深さは約 40  $\mu\text{m}$ 、山同士の平均間隔は約 150  $\mu\text{m}$  であった。

4. 2 電解エッチング

アルミニウム基板を電解エッチングした後、化学吸着単分子膜を形成した基板の水滴接触角は、いくつかのサンプル (Sample B-3, B-5, B-6, B-8, B-9, B-10, B-11, B-12) で超撥水性を示しており、少しの傾きでも転がり落ちてしまったために正確なデータが得られなかった。そこで、超撥水性を示したサンプル上で n-ヘキサデカンを用いた油滴接触角を測定し、それぞれを比較した。油滴接触角を表 3 に示す。なお、表中×は、超撥水性を示さなかったことを示している。

すべての条件のうち、6 つのサンプル (Sample B-3, B-6, B-8, B-9, B-11, B-12) で n-ヘキサデカンを用いた油滴接触角で 120°以上の高い撥油性を示した。これらの接触角に有意差は見られなかった。この 6 つの処理条件であれば、いずれも同様の結果が得られるが、今回は、電流密度 1.44 A/

$\text{cm}^2$ 、処理時間 30 秒を電解エッチングにおける最良条件とした。なお、この条件での表面の SEM 写真を図 5 に示す。図 5 から、電解エッチングにより形成された凹凸は、ナノオーダーであり、深さ約 300 nm、間隔約 100 nm 程度であることが確認できた。さらに、通常の化学エッチングでは等方的にエッチングが進むのに対し、電解エッチングでは電圧を加えることで異方性エッチングが進み、その結果、針状の形状になったものと考えられる。

4. 3 ブラスト加工+電解エッチング

4.1, 4.2 より、ブラスト加工の最良条件 (# 30) と電解エッチングの最良条件 (電流密度 1.44 A/ $\text{cm}^2$ 、処理時間 30 秒) を選択し、順に処理した後、化学吸着単分子膜を形成した基板の接触角を表 4 に示す。また、表面の SEM 写真を図 6 に示す。

この条件 (Sample C) では、水滴接触角 150°以上と油滴接触角 130°以上を示した。また、図 6 から、ブラスト加工によりマイクロオーダーの凹凸が、電解エッチングによりナノオーダーでの凹凸がそれぞれ形成されていることがわかる。2 つの方法を組み合わせることで、微細凹凸表面上にさらに微細な凹凸が形成され、擬似フラクタル構造となったものと

Table 3 Oil contact angles with n-hexadecane on the surfaces of the electrolytically etched substrate and covered with the HDFS monolayer.

Sample No.	Current density (A/ $\text{cm}^2$ )	Etching time (sec)	Oil contact angle (deg)
B-1	0.8	10	×
B-2		30	×
B-3		60	121
B-4	1.12	10	×
B-5		30	119
B-6		60	121
B-7	1.44	10	×
B-8		30	121
B-9		60	120
B-10	1.76	10	115
B-11		30	121
B-12		60	120

× : the substrate surface didn't show the superhydrophobic properties.

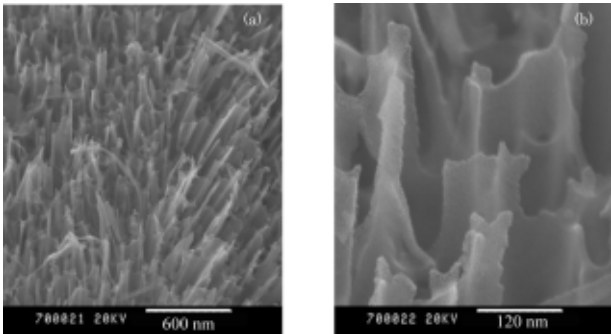


Fig. 5 SEM images of the electrolytical etched substrate surfaces : a)  $\times 50000$ , b)  $\times 250000$

Table 4 Contact angles on the substrate surface sandblasted, electrolytically etched, and modified with HDFS monolayer.

Sample No.	Water contact angle (deg)	Oil contact angle (deg)
C	152	135

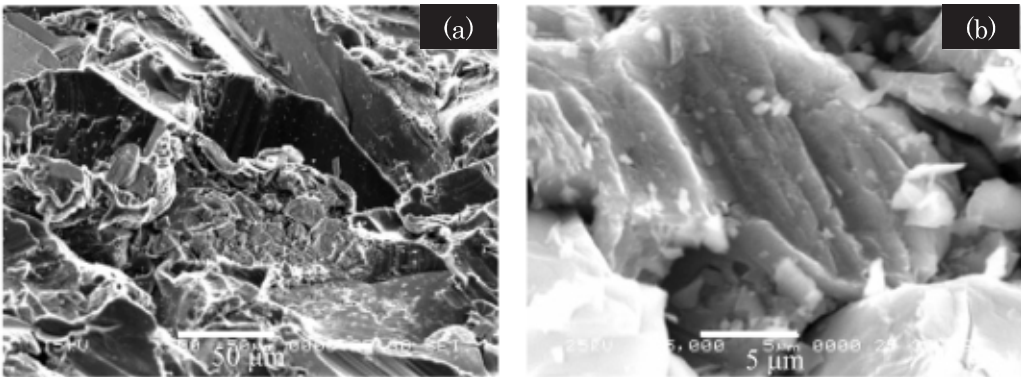


Fig. 4 SEM images of the substrate surfaces sandblasted with # 30  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : a)  $\times 500$ , b)  $\times 5000$



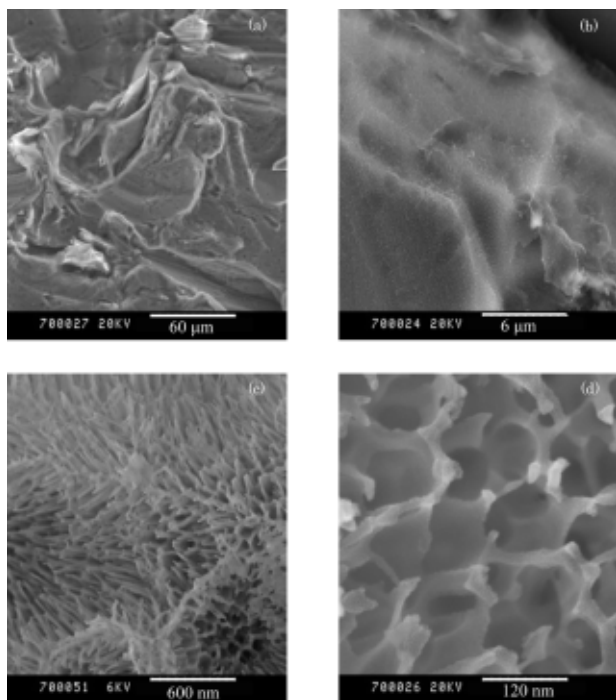


Fig. 6 SEM images of the sandblasted and electrolytically etched substrate surfaces: a)  $\times 500$ , b)  $\times 5000$ , c)  $\times 30000$ , d)  $\times 250000$   
Oil: n-hexadecane

考えられる。さらに、この基板上で、シリコンオイルを用いた接触角測定の結果、 $117^\circ$ であった。これは、当初の予想を大きく超える結果だった。

## 5. 結 論

ブラスト加工と電解エッチングを組み合わせることにより、擬似フラクタル構造の微細凹凸表面を作製できた。さらに、この凹凸を埋めることがない撥水撥油性単分子膜を微細凹凸表面上に被膜することで、超撥水・撥油表面基板を得た。

最も良い結果は、水滴接触角で  $152^\circ$ 、n-ヘキサデカンを用いた油滴接触角で  $135^\circ$ 、シリコンオイルを用いた接触角で  $117^\circ$  だった。また、SEM 写真から、ブラスト加工によりマイクロオーダーの突起が、電解エッチングにより、ナノオーダーの突起が形成されていることを確認した。これで、宇宙空間において、マランゴニ対流実験が十分可能になると考えている。

(Received November 12, 2007 : Accepted April 3, 2008)

## 文 献

- 1) 神部 勉; ながれの事典, p. 495, 601 (丸善株式会社, 2004).
- 2) W. Guo and R. Narayanan; *Journal of Colloid and Interface Science*, **314**, 727 (2007).
- 3) E. F. Hare, E. G. Shafrin and W. A. Zisman; *J. Phys. Chem.*, **58**, 236 (1954).
- 4) T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita and Y. Ueda; *Langmuir*, **15**, 4321 (1999).
- 5) K. Ogawa; *Hyomen Gijutsu*, **47**, 823 (1996) (in Japanese).
- 6) L. Zhu, Y. Feng, X. Ye and Z. Zhou; *Sensors and Actuators A*, **130-131**, 595 (2006).
- 7) L. Feng, S. H. Li, Y. S. Li, H. J. Li, L. J. Zhang, J. Zhai, Y. L. Song, B. Q. Liu, L. Jiang, D. and B. Zhu; *Adv. Mater.*, **14**, 1857 (2002).
- 8) X. Feng and L. Jiang; *Adv. Mater*, **18**, 3063 (2006).
- 9) A. Nakajima, M. Hoshino, J. H. Song, Y. Kameshima and K. Okada; *Chem. Lett.*, **34**, 908 (2005).
- 10) S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda and K. Tsujii; *J. Colloid Interface Sci.*, **208**, 287 (1998).
- 11) H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Liu, Q. Li, L. Jiang and D. Zhu; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1743 (2001).
- 12) R. N. Wenzel; *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936).
- 13) A. B. D. Cassie and S. Baxter; *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).
- 14) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii; *Langmuir (Letter)*, **12**, 2125 (1996).
- 15) A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe; *Adv. Mater*, **11**, 1365 (1999).
- 16) J. P. Youngblood and T. J. Mc-Carthy; *Macromolecules*, **32**, 6800 (1999).
- 17) T. Tadanaga, J. Morinaga, A. Matsuda and T. Minami; *Chem. Mater*, **12**, 590 (2000).
- 18) B. He, N. A. Patankar and J. Lee; *Langmuir*, **19**, 4999, (2003).
- 19) B. Qian and Z. Shen; *Langmuir*, **21**, 9007 (2005).
- 20) X. Zhang, M. Jin, Z. Liu, S. Nishimoto, H. Saito, T. Murakami and A. Fujishima; *Langmuir (Letter)*, **22**, (23), 9477, (2006).
- 21) 金原 粲; 薄膜工学, p. 266 (丸善株式会社, 2003).
- 22) 中嶋直敏; 超分子科学-ナノ材料創製に向けて, p. 155 (株式会社, 2004).
- 23) F. Schreiber; *Progress in Surface Science*, **65**, 151 (2000).