

低環境負荷表面処理技術の開発

— 有機フッ素化合物および凹凸加工を用いない 新規はつ液処理の実用化を目指して —

穂積 篤*、浦田 千尋

液滴が残りにくい固体表面の開発は、汚れ付着防止、防食性の向上、目詰まり防止、液流制御等、さまざまな工業分野で望まれている。この論文では、新規はつ液処理技術の短期実用化を目指した我々の研究戦略を紹介する。既存技術を類型化し、研究開始前に綿密な戦略を立てることで、第1種基礎研究から第2種基礎研究、実用化への移行時間を大幅に短縮することができた。また、広報活動や企業への試料提供を通じ、我々が開発したはつ液処理技術を活かすことが可能な要素技術を持つ企業との出会いにより、わずか1年足らずで量産規模でのコーティング技術を確立するに至った。

キーワード: はつ液処理、Liquid-like 表面、有機フッ素化合物、低環境負荷

Development of environmentally-friendly surface modification technology

– Practical realization of novel oleophobic coating without relying on perfluorinated compounds and surface texturing –

Atsushi HOZUMI* and Chihiro URATA

Development of non-adhesive and dewetting solid surfaces has attracted much attention in a wide variety of industrial applications, because such surfaces can prevent staining, corrosion and clogging, and permit control of droplet motion. In this paper, we introduce our strategy for R&D, including classification and analysis of previous work, and establishment of a guiding principle for R&D towards practical and rapid realization of our novel oleophobic coating. Our R&D strategy successfully reduced the transition period from *Type 1 to Type 2 Basic Research* and its practical realization. Furthermore, by means of seeds-needs matching between AIST and companies through PR activities and sample offers, we were able to establish coating technology on a commercial scale within one year.

Keywords: Oleophobic treatment, dynamic dewettability, liquid-like surface, perfluorinated compounds, environment friendliness

1 はじめに

固体表面に付着した液滴（水や油）は、表面の腐食や劣化、外観の悪化、視認性低下等の原因となり、装置や機器の安全性や信頼性を著しく損なうことから、液滴の除去性能に優れた表面処理の開発が盛んに行われている。液滴の除去性能は、従来、液滴の接線と固体表面とのなす角度、いわゆる“接触角”（水をプローブに使用した場合は水滴接触角という。また、ほとんど静止した状態での接触角ということで静的接触角とも言う。）の大小のみで評価されてきた。接触角は固体表面の最外層（1 nm 程度）のみの物性を反映しており、この値が大きい表面は一般的に疎水性表面または疎油性表面、小さい表面は親水性表面または親油性表面と認識されている。これまでの報告の多くは、静的接触角の大小で液滴除去性能の良し悪しを判断し

てきた。しかし、図1に示すように、静的接触角が 150° 以上でも、表面状態によっては、基板を 90° 以上傾けても液滴が付着したまま動かない場合がある。つまり、静的接触角と液滴除去性能は必ずしも一致するわけではない。

一方、液滴除去性能を示す別の尺度として、動的接触角（固体表面上を液滴が動く状態を想定した、液滴の前進 / 後退接触角およびこの差である接触角ヒステリシス）や、ある一定量の液滴が固体表面を転落する臨界角（転落角）がある。これらの接触角ヒステリシスや転落角は、液滴除去性能をより正確に反映したものであり、実際に接触角ヒステリシスや転落角が小さいほど液滴の除去性能に優れていることが認められている。すなわち、固体表面の液滴除去性能は、従来の静的接触角ではなく、動的接触角等を指標として評価すべきであることが示唆される。

産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98
Materials Research Institute for Sustainable Development, AIST 2266-98 Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan * E-mail: a.hozumi@aist.go.jp

Original manuscript received October 30, 2013, Revisions received January 10, 2014, Accepted January 14, 2014

我々は、液滴除去性能を“はつ液”と定義し、優れたはつ液性をさまざまな基材表面に付与する方法を開発することを目指している。このため、これまでのはつ液処理、特に油処理に関する世界の研究動向をレビューするとともに、新たに接触角ヒステリシスの観点から見直すことによって研究戦略を構築することを試みた。これまでも接触角ヒステリシスを制御する手法はいくつか提案されているが、いずれも第1種基礎研究の範疇を出ていない。この論文では実用性に優れたはつ液性を基材表面に安価に付与することを目指した我々の研究戦略について述べる。このような表面が実用化できれば、汚れ付着防止、防食性の向上、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) / NEMS (Nano Electro Mechanical Systems) / バイオチップ等の液流制御、インクジェットノズルの残液固化による目詰まり防止等、さまざまな工業的応用が可能になることが期待される。

2 従来法の課題：従来のはつ液処理から見てきたもの

これまでに報告されている、はつ液表面を分類してみると、(1) 平滑表面 (Liquid-like 表面)、(2) 凹凸表面、(3) 凹凸湿潤表面、の3つに大別することができる。図2に各々のはつ液表面の種類とその処理技術を示す^[1]。この論文では、これらの表面が開発された時間的経緯を考慮し、それぞれの表面を、第1世代、第2世代、第3世代のはつ液表面と呼ぶことにする。現在、第1種基礎研究の主流となっているのは、第2、3世代のはつ液表面である。最初に、現在のはつ液処理研究の動向について概説した後、第2、3世代表面の欠点、および、我々が第1世代のはつ液表面に注目した理由について述べる。従来の手法の利点と欠点を正確に把握し、研究指針を立てることで、第1種基礎研究から実用化へ移行する時間を大幅に短縮することができた。

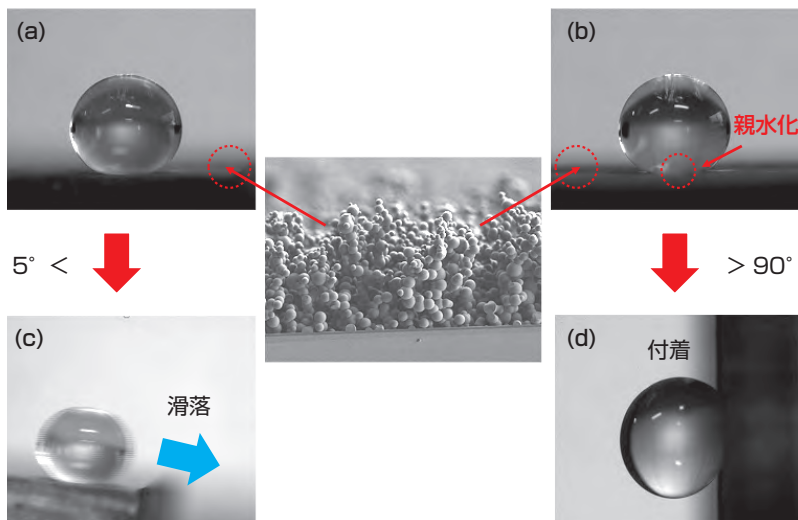


図1
(a) 超はつ水化したシリコン基板上的の静的な水滴の状態
(b) 局所的に親水化した(a)表面上の静的な水滴の状態
(c) (a)を傾けた場合
(d) (b)を傾けた場合

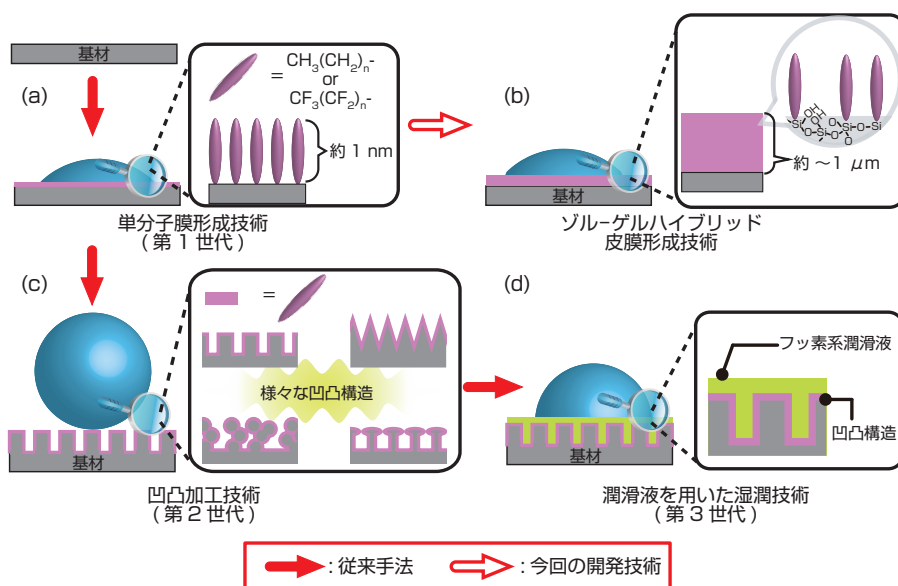


図2 はつ液表面の種類とその作製方法
(a) 単分子膜を用いたはつ液技術
(b) 今回開発したはつ液技術
(c) 凹凸加工技術を用いたはつ液技術
(d) 潤滑液を用いたはつ液技術

2.1 平滑表面 (Liquid-like表面) (第1世代)

第1世代のはつ液処理は、平滑な固体表面に表面エネルギーの低い官能基で終端された有機単分子膜を形成するという、単純な手法が用いられてきた(図2a)^[2]。従来より、液滴(特に油)に対する静的接触角を大きくするために、固体の表面エネルギーを下げるのに有効なフッ素系分子が原料として使用されてきた。一方、単分子膜被覆表面の中には、有機フッ素化合物系の原料分子を用いなくても、優れたはつ液性を示す表面もいくつか報告されている。例えば、1946年に、長鎖アルコール(炭素数が20)の単分子膜で被覆したプラチナ基板表面が、アルカンの一種である*n*-ヘキサデカンに対し、静的接触角は小さいもの(約40°)、優れたはつ液性を示すことが報告されている^[3]。その原理は解明されていなかったが、1990年代後半に、McCarthyらは、アルキル基終端単分子膜の分子密度とはつ液性との相関関係を調査し、固体表面の官能基の運動性がはつ液性に影響を及ぼすことを実験的に検証した^[4]。彼らは、反応時間ごとに水および*n*-ヘキサデカンの接触角ヒステリシスを測定し、反応途中の適度な分子密度にある表面が、最も優れたはつ液性を示すことを見いだした(図3)。この分子密度では、表面に固定化された官能基に運動可能な空間が生まれ、“Liquid-like(液体のような)”な表面を形成する。また、枝状構造を持った嵩高い分子(アルキル基終端)を利用して作製した単分子膜被覆表面も同様に、優れたはつ液性を示すことを見いだしている。このような“Liquid-like”な表面では、液滴の種類に関係なく液滴が滑落すると報告している^{[4]-[6]}。しかし、このような“Liquid-like”な表面は油に対する接触角が小さいため、はつ液表面としてはこれまで世界的に注目されることはなかった。

2.2 凹凸表面 (第2世代)

第2世代のはつ液表面は、生物体表面の凹凸構造を模倣することで、接触角を大きくし(通常150°以上)、液滴と固体表面の接触面積を小さくすることを目的としている。そのため、(1)低表面エネルギー分子/皮膜による表面処理、

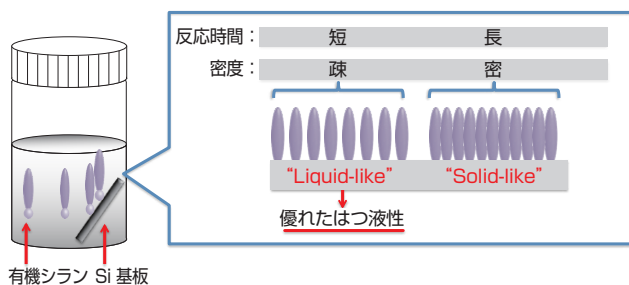


図3 反応時間に伴う表面官能基密度とはつ液性の関係^[4]

(2) 凹凸構造の最適化、が不可欠であり、これが第2世代のはつ液表面開発において重要な研究要素となっている(図2c)。例えば、(1)に関しては、 $-\text{CF}_3$ 基で終端された表面が最も低い表面エネルギーを示す(水の静的接触角で約120°)ことが第1世代の研究により明らかとなっている。そのため、 $-\text{CF}_3$ 基が固体表面に効率的に露出するように長鎖有機フッ素化合物が主に利用されている。また、(2)に関しては、蓮の葉やトビムシ等の生物体の微細構造をヒントに、計算・シミュレーション等によってその構造が最適化され、リソグラフィー等を利用した表面加工が行われている。2007年にTutejaおよびCohenらが、凹凸構造の最適化と有機フッ素化合物修飾により、油滴が蓮の葉上の水滴のように転落する表面を*Science*誌に報告した^[7]。それ以来、はつ水性のみならず、はつ液処理に関する第2世代の研究が加速している^[8]。

2.3 凹凸湿潤表面 (第3世代)

第2世代のはつ液処理のように、接触角の値を大きくしなくても、はつ液性を向上させることが可能な新規コーティング技術が、Aizenbergらによって報告されている。彼女らは、SLIPS (Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces) と呼ばれるはつ液性に優れた表面処理方法を2011年に*Nature*誌に報告した^[9]。食虫植物であるウツボカズラの捕虫器内壁には微細な溝があり、常時、水性の膜で覆われている。昆虫の脚の油はこの水性の膜にはじかれ、捕虫器に溜まった消化液の中に落下する^[10]。彼女らはこの捕虫器内壁に着目し、それを模倣した表面を作製した。具体的には、第2世代の表面と同様、まず最初に、フッ素処理された凹凸構造を持つ固体表面を作製した後、凹凸構造内にフッ素系潤滑液を湿潤させた(図2d)。得られた液体膜表面は、接触角は決して大きくないが、水や油だけでなく、血液やジャム等の混合物も滑落させることができ、極めて優れたはつ液性を示す。また、液体膜であるため、傷により欠陥が発生しても、欠陥は直ちに消失してしまうという自己治癒性も兼ね備えている。現在、SLIPSに関する研究は、濡れの研究分野において最も注目を集めている^{[11]-[13]}。

2.4 これまでのはつ液表面とその処理方法の欠点

上述した、第2および第3世代の人工表面は、優れたはつ液性を示し、その作製手法や最適化された表面は学術的にも興味深い。しかし、いずれの手法も、凹凸構造および有機フッ素化合物による表面処理に依存しているため、実用化を阻む要素になっていると我々は考えた^[14]。例えば、凹凸構造は、(1)加工に特殊な条件・装置を必要とする場合が多く、大量生産が困難である、(2)凹凸構造のため、平滑な表面と比較すると脆弱であり、また、その

構造内部に汚れが沈積しやすい、(3) 可視光を散乱するため、透明性を確保することが困難、(4) 油滴のような表面エネルギーが小さな液滴は、凹凸表面に濡れ広がる（構造内部へ浸透しやすい）ため、はつ液性が低下する。つまり、液滴の表面エネルギーの低下とともに、はつ液性が低下する、といった欠点がある^[1]。

また、有機フッ素化合物に関しては、(1) 製造に必要な蛍石の価格変動、(2) 合成工程が多いため高価、(3) ある温度以上になると腐食性の強い有毒ガスを発生する、(4) 難分解性のため、生体内や環境中に残留しやすい、などの問題がある。このような背景から、最近では、長鎖有機フッ素化合物であるパーフルオロオクタン酸 (PFOA) やパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 類は、製造や使用の規制対象であり、代替材料の開発が急務となっている。

2.5 現状分析

このように、第2、3世代のはつ液表面の作製には、凹凸構造および有機フッ素化合物が必要不可欠であるため、技術的、コスト的、環境的に大きな制約があり、実用化を阻む原因になっていると結論づけた (図4)。そこで、我々は、第1世代の平滑なはつ液表面に着目し、「表面官能基が“Liquid-like”な振る舞いをする表面をいかに実現させるか？」に焦点を絞り、研究を開始した。まず、我々は室温で液体状である溶融高分子の高分子鎖の流動性や運動性に着目した。シリコン (polydimethylsiloxane: PDMS) は、ガラス転移点が低い (約 -120 °C) ため、室温では液体である。また、基板に固定化された PDMS 表面も、バルクと同じ流動特性を引き継ぐことが知られている。分子量が小さいほどガラス転移点が低いため、分子量の小さい PDMS 表面は、より“Liquid-like”な振る舞いが期待できると考えた。そこで分子量の異なる PDMS を共

有結合にてシリコン基板表面に固定化し、各種プローブ液体 (水、*n*-ヘキサデカン、*n*-ドデカン、*n*-デカン) の静的接触角の変化を調べたところ^{[15][16]}、プローブ液体の表面エネルギーが小さくなるに従い、静的接触角の値も小さくなることがわかった。一方、各プローブ液体の静的接触角の値は PDMS の分子量に依存することなくおよそ一定であることがわかった。これは、PDMS の分子量は異なっても、得られる表面の化学的特性は同じであるためと考えられる。これに対し、はつ液性は PDMS の分子量 (高分子鎖の流動性、運動性) に大きく依存した。すなわち、分子量が小さくなるに従い、いずれのプローブ液体も接触角ヒステリシスが小さくなり、それに伴い転落角も小さくなることがわかった。PDMS の分子量が小さい場合には、水だけでなく、アルカンに対しても接触角ヒステリシスは小さくなる。例えば、微小油滴 (3 μL の *n*-デカン) に対しても転落角は小さくなり (〜1°)、優れたはつ油性を示す。この値は、静的接触角が 160° を超えるはつ液表面上の *n*-デカン (5 μL) の転落角 (5.3°) よりもはるかに小さい。これに加え、プローブ液体であるアルカンは PDMS に対して可溶であるため、PDMS 鎖とこれらの液体間でいわゆる“Blended liquid/liquid interface”を形成する。これらが可塑剤のような役割を果たし、PDMS 鎖が膨潤することで PDMS 鎖の動きが円滑になったことが接触角ヒステリシス減少の原因であると考えている。

このように、第1世代の表面処理技術の概念を基盤として、我々が独自に開発した表面は、第2、3世代のはつ液表面と同等、あるいはそれ以上の表面特性を示すことがわかった。しかし、我々の方法では、処理可能な固体表面が、シリコン基板やナノレベルで研磨された金属基板等に限定されており、プラスチックをはじめとするさまざまな実用基

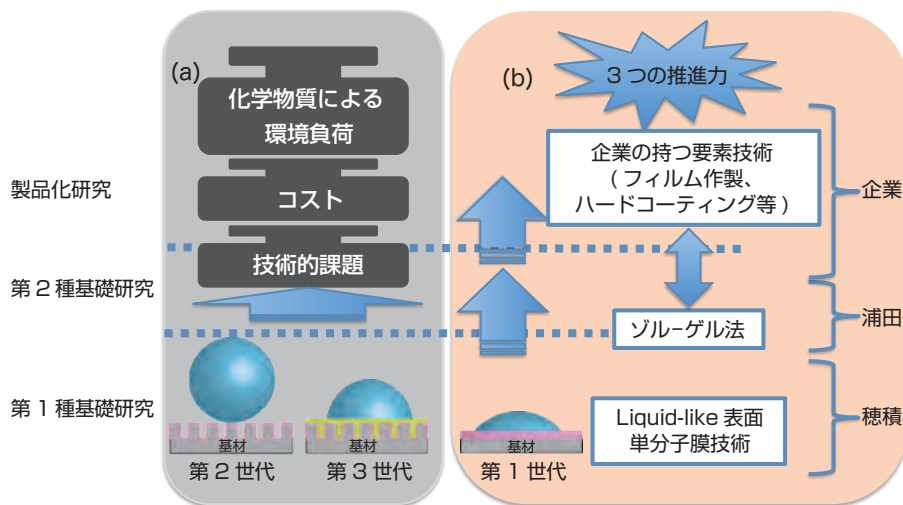


図4 我々の研究戦略
(a) 従来法を用いた場合の実用化への障壁、(b) 今回開発した手法の利点。

材へ適用するには技術的に大きな障壁があった。

3 はつ液表面実用化のための研究シナリオ

そこで我々は、第1種基礎研究で培ったはつ液処理技術の実用化を進めるためには、(1) 凹凸構造に依存しない、(2) 有機フッ素化合物を極力使用しない、(3) 実用基板上へコーティングが可能、(4) 塗装のような平易な方法でコーティングが可能、の4項目を満たす表面処理技術の開発が必要であると考えた。第1世代の方法では、(3)と(4)が課題となり、これを解決するためにさまざまな表面処理法を模索していた頃、ゾル-ゲル法の研究に携わっていた浦田が研究グループに加わった。穂積と浦田の研究の共通のキーワードは「有機シラン」という分子であった。穂積はこの「有機シラン」の蒸気を利用して薄膜や単分子膜を作製する技術・濡れ性の制御技術に関する研究を20年近く行ってきた^{[17][21]}。一方、浦田は有機-無機ハイブリッド材料の有機密度を調整するために、この「有機シラン」を利用していた。ゾル-ゲル法は、アルコキシシランと呼ばれる分子を液中で加水分解・縮重合させることで、透明な無機固体を合成する方法である。反応時に有機シランを加えると、無機と有機が均一に混合された有機-無機ハイブリッド材料が形成され(図5b)、有機濃度も溶液組成によって容易に制御することができる^[22]。また、本手法は基材を選ばず、ディップコーティングやスピニング等により、密着性に優れた皮膜を簡便に作製できる等の長がある。幾度かの議論を重ねた末、ゾル-ゲル法を用いれば、これまでの問題点を解決できるのではないかと考え、「反応溶液の有機シラン濃度を制御することにより、得られた皮膜の表面官能基の運動性を向上させる」という研究指針を決定した。

3.1 はつ液性に優れたゾル-ゲルハイブリッド皮膜

我々は手始めに、有機シランおよびテトラアルコキシシランの混合物からハイブリッド皮膜の作製を試み、有機シラン濃度とはつ液性の関係を調べることから研究を始めた。最初に、はつ水性シランカップリング剤として知られている、アルキル鎖長の長いオクタデシルシランを使用した。しかし、はつ水性は得られたものの、得られた皮膜表面にはマイクロメータスケールの凹凸構造があるため、表面エネルギーの低い油に対しては完全に濡れ広がってしまうことがわかった。そこで、アルキル鎖長の異なる分子を用いて同様の研究を続けたところ、ある一定のアルキル鎖長よりも短い有機シランを用いた場合、特定の濃度条件下で成膜することで、はつ液性に優れたハイブリッド皮膜ができることを見いだした^{[23][25]}。この皮膜は平滑性、透明性に優れ、その表面は、液滴の表面エネルギーに依存せず、水、動・植物油、アルカン等、さまざまな液体を滑落させる機能があることが明らかとなった。特に、有機シランや有機フッ素化合物単独で作製した単分子膜、フッ素樹脂より優れたはつ油性を示すことが明らかとなった(図6)。このハイブリッド皮膜は常温で硬化し、基材の制限もなく、特別な前処理なしでも比較的良好な密着性が得られるという長があるだけでなく、表面に付着した指紋を水で簡単に洗い流すことができるという優れた機能を持っていることもわかった。このような指紋除去能は、スマートフォンやタッチパネルディスプレイ等の表面処理としての利用が期待できる。また、原料に有機フッ素化合物を使用しないため環境負荷も低く、コストも大幅に削減することができる上、反応溶液の液寿命が約半年あることも確認した。これらは、実用化を目指す上で重要な利点となった。しかし、ゾル-ゲル法は、化学種、組成、成膜条件等多くの因子が皮膜の表

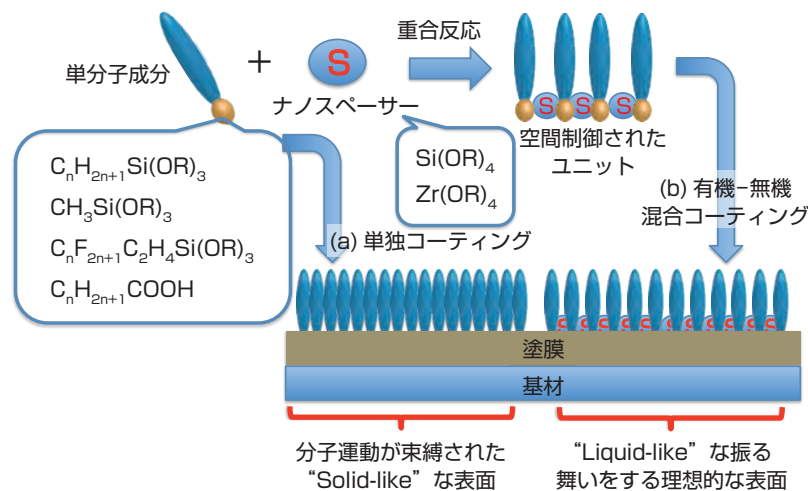


図5 ゾル-ゲル法を用いたはつ液皮膜の開発指針および化学組成のバリエーション
(a) 単分子成分のみから予想される表面状態、(b) 有機-無機コーティングより予想される表面状態。

面特性に複雑に影響するため、最適な溶液組成の決定にはさらに多くの時間を費やした。

3.2 仮説の実験的検証

我々は上記の結果をもとに、有機シランの鎖長と反応溶液中の濃度を制御することで、皮膜表面に露出するアルキル基密度が減少し、その運動性が高くなることで、皮膜表面に“Liquid-like”な特性が付与され、最終的にはつ液性が向上した、という仮説を立てた。そこで、この仮説を実験的に検証するため、これまでの知見をもとに、パーフルオロアルキル基の鎖長 (C_nF_{2n+1} ; $n=1-8$) の異なる有機フッ素系シランを原料に用いて同様の研究を行った^{[26][27]}。静的接触角は表面エネルギーに支配されるため、長鎖 ($n=8$) のパーフルオロアルキル基を持つ有機フッ素系シランを用いた方が、水や油に対して大きな静的接触角を示した。これに対し、はつ液性は鎖長の長さに依存せず、短鎖有機フッ素系シラン ($n \leq 4$) を用いても、長鎖有機フッ素系シランを用いて作製したハイブリッド皮膜と同等の表面特性を示すことがわかった。このように、はつ液性は、表面エネルギーには支配されず、表面官能基の運動性に支配されることが明らかとなった。前述の通り、長鎖有機フッ素化合物は今後、製造、使用が制限されるため、世界中の研究者が短鎖有機フッ素化合物 ($n \leq 4$) によるはつ液性能の向上を試みているが、Liquid-like な構造を導入していないため鎖長が短くなるほどはつ液性能は低下し、ほとんどが失敗に終わっている。これに対し“Liquid-like”をキーワードとする我々の手法を利用すれば、長鎖有機フッ素化合物を使用しなくても、十分なはつ液性を得られることを実験的に実証することができた。

4 実用化に向けた取り組み

表面化学は実学の科学である。身の回りの生活用品から工業製品に至るすべての物質には必ず表面 / 界面が存在する。物質との反応は必ず表面から始まり、また、表面 / 界面が何らかの機能発現に寄与していることは言うまでもない。それぞれの材料が持つ表面特性、また求められる表面特性もさまざまであることから、応用分野、処理方法も多岐にわたることは容易に想像できる。

そこで我々は、プレス発表を効率的に活用し、成果を広く社会に発信することで、どのような産業分野の企業が我々のシーズ技術に興味を示すかを調査した。予想通り、自動車、電機、化粧品、印刷、食品、ありとあらゆる産業分野の企業から技術相談、試料提供依頼を受けた。その中で、シーズとニーズが Win-Win の関係で一致した一部の企業と、ノウハウおよび特許実施契約を締結することができた。幸いにも我々の技術は、企業の厳しいスクリーニングテストにも耐え、初回の技術相談からわずか1年という短期間で、量産規模でのコーティング技術を確立するまでに至った。我々の開発技術が短時間で実用化の一步手前の段階まで来た理由としては、実用化に向けての戦略を研究開始前に立てたこと、特にはつ液性を従来の概念である静的接触角にとらわれず、動的接触角の面から捉え直したことが大きかったと考えられる。また、相手企業のフィルム作製やハードコーティング技術に加え、研究者の熱意、イノベーションコーディネーターの助言、知財、契約、広報等、産総研担当部門の支援があったためである。現在、相手企業は商品化に向け、市場マーケティングを進めている。

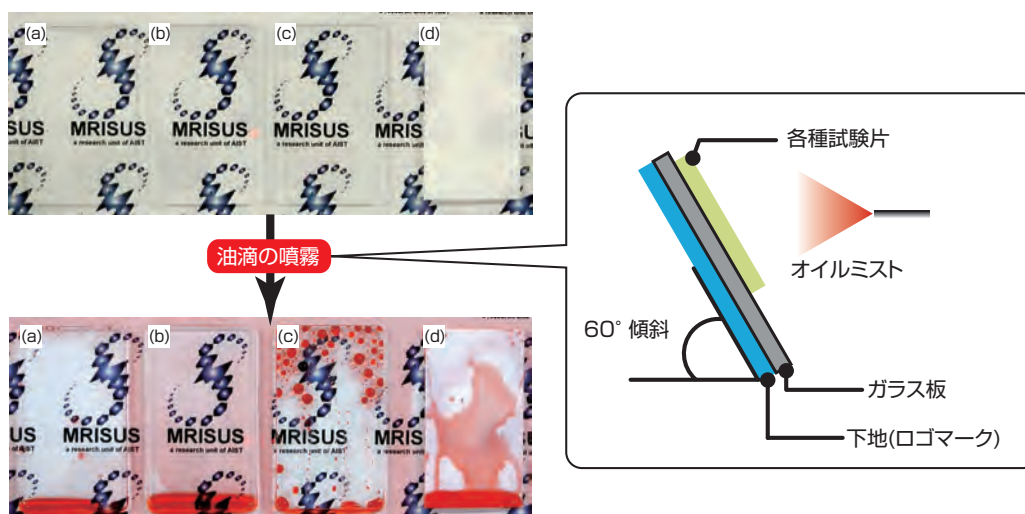


図6 各種基板への着色した *n*-ヘキサデカン の噴霧前後の様子
(a) 今回開発したはつ液皮膜、(b) 有機シラン単分子膜、(c) 有機フッ素シラン単分子、(d) フッ素樹脂 (不透明)。
開発した皮膜上では油滴が滑落したが、その他の基板では油滴は表面に残存した。

5 今後の課題と展開

今回、我々が開発した透明皮膜は、優れたはつ液性を示すものの、1) 加熱処理をしていない、2) 有機成分が多い、ことから皮膜硬度、耐熱性が十分でないことは当初より弱点として把握していた。事実、多くの企業から、それらの耐久性が不十分という厳しい評価結果を頂いた。このような企業側から得られたニーズ情報と、現状の皮膜性能の客観的な自己分析により、今後の改良指針をいち早く決めることができた。現在、皮膜性能の向上を目指し、研究を進めている。^{[28]-[30]} 世の中の技術開発動向、企業ニーズを満たすための研究開発は何か？ 情報収集と目利きが重要であることを、この研究開発を通して再認識することができた。

前述のように、表面の官能基密度を制御することで、優れたはつ液性が発現することを実験的に検証できたが、科学的な分析に基づく原理の解明には至っていない。濡れの研究は一見、表面の研究のようであるが、実際は、液体と固体の接触により形成される界面がその機能を大きく支配している。しかし、界面に特化した分析手法は少なく、濡れの研究領域においては、ほとんど手つかずの状況にある。今後、所内外の分析化学の専門家と共同で研究を進め、この不思議な界面特性の原理を解明していきたいと考えている。

また、はつ液皮膜のような人工表面は、摩擦や摩耗等の損傷により、表面を被覆している分子の剥離、構造の崩壊、不純物の堆積等が起こると、その機能が著しく低下し永久に回復しない。これが組織再生と自己補修機能を有する生物体表面と人工表面の決定的な違いであり、はつ液材料の実用化を阻む最大の原因である。これに対し自然界では、蓮の葉のような植物表面はプラントワックスを分泌し続け、超はつ水性やセルフクリーニングといった表面機能を持続させている。このような生物体の機能維持機構を模倣し、はつ液性を示す分子を持続的に徐放するような機能を皮膜に導入することができれば、機能の耐久性が著しく向上することが期待される。今後は、このような生物の機能維持機構を模倣した新規な機能性皮膜の開発にも取り組んでいきたい。「表面を制するものは材料を制する」という理念のもと、機能性皮膜 / 表面の開発、実用化に向けて、所内外の研究者、事務部門と連携しながら研究を進めていく予定である。

謝辞

共同研究者の名古屋市工業研究所の八木橋信博士、元産総研博士研究員の Dr. Dalton Cheng, Dr. Benjamin Masheder に謝意を表します。

参考文献

- [1] TS. Wong, T. Sun, L. Feng and J. Aizenberg (eds.): Interfacial materials with special wettability, *MRS Bull.*, 38 (5), 366-371 (2013).
- [2] A. Ulman: Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.*, 96 (4), 1533-1554 (1996).
- [3] W. C. Bigelow, D. L. Pickett and W. A. Zisman: Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids, *J. Colloid Sci.*, 1 (6), 513-538 (1946).
- [4] A. Y. Fadeev and T. J. McCarthy: Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces: Wettability studies indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis, *Langmuir*, 15 (11), 3759-3766 (1999).
- [5] A. Y. Fadeev and T. J. McCarthy: Binary monolayer mixtures: Modification of nanopores in silicon-supported tris(trimethylsilyloxy)silyl monolayers, *Langmuir*, 15 (21), 7238-7243 (1999).
- [6] A. Y. Fadeev and T. J. McCarthy: Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: Monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon, *Langmuir*, 16 (18), 7268-7274 (2000).
- [7] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley and R. E. Cohen: Designing superoleophobic surfaces, *Science*, 318 (5856), 1618-1622 (2007).
- [8] K. Liu, Y. Tian and L. Jiang: Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application, *Prog. Mater. Sci.*, 58 (4), 503-564 (2013).
- [9] TS. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal and J. Aizenberg: Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity, *Nature*, 477 (7365), 443-447 (2011).
- [10] H. F. Bohn and W. Federle: Insect aquaplaning: Nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101 (39), 14138-14143 (2004).
- [11] X. Yao, Y. Hu, A. Grinthal, TS. Wong, L. Mahadevan and J. Aizenberg: Adaptive fluid-infused porous films with tunable transparency and wettability, *Nat. Mater.*, 12 (6), 529-534 (2013).
- [12] W. Ma, H. Wu, Y. Higaki, H. Otsuka and A. Takahara: A "non-sticky" superhydrophobic surface prepared by self-assembly of fluoroalkyl phosphonic acid on a hierarchically micro/nanostructured alumina gel film, *Chem. Commun.*, 48 (54), 6824-6826 (2012).
- [13] A. Grinthal and J. Aizenberg: Mobile interfaces: Liquids as a perfect structural material for multifunctional, antifouling surfaces, *Chem. Mater.*, 26 (1), 698-708 (2014). DOI: 10.1021/cm402364d.
- [14] Y. Zushi, J. N. Hogarth and S. Masunaga: Progress and perspective of perfluorinated compound risk assessment and management in various countries and institutes, *Clean. Techn. Environ. Policy*, 14 (1), 9-20 (2012).
- [15] D. F. Cheng, C. Urata, M. Yagihashi and A. Hozumi: A statically oleophilic but dynamically oleophobic smooth nonperfluorinated surface, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (12), 2956-2959 (2012).
- [16] D. F. Cheng, C. Urata, B. Masheder and A. Hozumi: A physical approach to specifically improve the mobility of alkane liquid drops, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (24), 10191-10199 (2012).
- [17] A. Hozumi and O. Takai: Preparation of ultra water-repellent films by microwave plasma-enhanced CVD, *Thin Solid Films*, 303 (1-2), 222-225 (1997).

- [18] A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura and O. Takai: Fluoroalkylsilane monolayers formed by chemical vapor surface modification on hydroxylated oxide surfaces, *Langmuir*, 15 (22), 7600-7604 (1999).
- [19] A. Hozumi, S. Asakura, A. Fuwa, N. Shirahata and T. Kameyama: Preparation of a well-defined amino-terminated self-assembled monolayer and copper microlines on a polyimide substrate covered with an oxide nanoskin, *Langmuir*, 21 (18), 8234-8242 (2005).
- [20] A. Hozumi, B. Kim and T. J. McCarthy: Hydrophobicity of perfluoroalkyl isocyanate monolayers on oxidized aluminum surfaces, *Langmuir*, 25 (12), 6834-6840 (2009).
- [21] A. Hozumi and T. J. McCarthy: Ultralyophobic oxidized aluminum surfaces exhibiting negligible contact angle hysteresis, *Langmuir*, 26 (4), 2567-2573 (2010).
- [22] M. Pagliaro, R. Ciriminna and G. Palmisano: Silica-based hybrid coatings, *J. Mater.Chem.*, 19 (20), 3116-3126 (2009).
- [23] C. Urata, D. F. Cheng, B. Masheder and A. Hozumi: Smooth, transparent and nonperfluorinated surfaces exhibiting unusual contact angle behavior toward organic liquids, *RSC Adv.*, 2 (26), 9805-9808 (2012).
- [24] C. Urata, B. Masheder, D. F. Cheng and A. Hozumi: How to reduce resistance to movement of alkane liquid drops across tilted surfaces without relying on surface roughening and perfluorination, *Langmuir*, 28 (51), 17681-17689 (2013).
- [25] C. Urata, B. Masheder, D. F. Cheng and A. Hozumi: A thermally stable, durable and temperature-dependent oleophobic surface of a polymethylsilsesquioxane film, *Chem. Commun.*, 49 (32), 3318-3320 (2013).
- [26] J. Park, C. Urata, B. Masheder, D. F. Cheng and A. Hozumi: Long perfluoroalkyl chains are not required for dynamically oleophobic surfaces, *Green Chem.*, 15 (1), 100-104 (2013).
- [27] C. Urata, B. Masheder, D. F. Cheng and A. Hozumi: Unusual dynamic dewetting behavior of smooth perfluorinated hybrid films: Potential advantages over conventional textured and liquid infused perfluorinated surfaces, *Langmuir*, 29 (40), 12472-12482 (2013).
- [28] B. Masheder, C. Urata, D. F. Cheng and A. Hozumi: Novel transparent zirconium-based hybrid material with multilayered nanostructures: Studies of surface dewettability toward alkane liquids, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (1), 154-163 (2013).
- [29] B. Masheder, C. Urata and A. Hozumi: Transparent and hard zirconia-based hybrid coatings with excellent dynamic/thermoreponsive oleophobicity, thermal durability, and hydrolytic stability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (16), 7899-7905 (2013).
- [30] D. F. Cheng, B. Masheder, C. Urata and A. Hozumi: Smooth perfluorinated surfaces with different chemical and physical natures: Their unusual dynamic dewetting behavior toward polar and nonpolar liquids, *Langmuir*, 29 (36), 11322-11329 (2013).

執筆者略歴

穂積 篤 (ほづみ あつし)

1997年名古屋大学大学院工学研究科修了。博士(工学)。1999年名古屋工業技術研究所入所、2006年経済産業省製造産業局非鉄金属課ナノテクノロジー・材料戦略室、2007年ブリストル大学(Visiting Scholar)、2007年～マサチューセッツ州立大学アマースト校(客員教授)、2010年よりサステナブルマテリアル研究部門高耐久性材料研究グループ長。この研究では、単分子膜/PDMS膜の作製および動的濡れ性の評価を担当。



浦田 千尋 (うらた ちひろ)

早稲田大学先進理工学部応用化学専攻修了。博士(工学)。2011年産総研入所。現在、サステナブルマテリアル研究部門高耐久性材料研究グループ研究員。この研究では、ゾル-ゲルハイブリッド膜の開発を担当。



査読者との議論

議論1 実用化について

質問・コメント(清水 敏美:産業技術総合研究所)

実用化に関してこの論文で種々の表現が用いられています。実用化技術が確立間近の状況であることは理解できますが、ややもすれば、実用化したような印象も受けます。実用化の状況を数値等を活用して、より具体的、正確な記述をお願いします。

回答(浦田 千尋)

ご指摘の通り、この技術は完全に実用化に至ったというわけではありません。技術移転先より、“量産化の目処がたち、商品番号も付与した”という話は聞いていますが、現状では、マーケティングの最中のように、上市にはもう少しの時間が必要かと思われます。そのため、“量産規模でのコーティング技術を確立するに至った”と現状を正確に記述しました。

議論2 これまでの基礎研究

質問・コメント(田尾 博明:産業技術総合研究所環境管理技術研究部門)

著者自身の論文として2012年以降の論文しか引用されていません。それ以前に、この研究に関連する第1種基礎研究またはこの技術の要素技術に関連する研究はなされていなかったのでしょうか。それまでに培ってきた基礎研究があったからこそ、研究開始から実用化に近い段階まで1年と短期間で達成できたものと考えます。そうであるならば、この研究以前に行われた基礎研究も簡潔に記述することを勧めます。

回答(穂積 篤)

ご指摘の通り、薄膜や単分子膜を利用した濡れ性制御技術に関して、学生時代を含め20年近く基礎研究を行ってきました。これまでに蓄積した知見、さまざまな失敗が今の研究に役立っています。この論文にこれまでの研究の概略を記載し、関連文献を追加しました。

議論3 はっ水性/はっ油性と親水性/疎水性(親油性)

質問・コメント(田尾 博明)

はっ水性/はっ油性と、親水性/疎水性(親油性)との関係は、静的な場合と動的な場合とで異なるという意味でしょうか。表面のはっ水性/はっ油性と、表面にコーティングされる分子の親水性/疎水性との関係を分子構造との関係から説明すれば、理解が進むと思います。

回答(穂積 篤)

ご指摘の通り、静的な場合と動的な場合とでは全く状況異なります。静的な状態では、アルキル基終端表面の油に対する接触角は40°以下になり、これまでの濡れ性の定義(接触角の大小)から判断しますと、親油性表面になります。しかし、我々の皮膜は表面のアルキル基の運動性が高いため、見た目には濡れているようですが、動的には滑落しやすい表面となります。我々はこのような表面を分子が駆動可能な状態にあるという意味から「Liquid-like」と表現しています。

ご指示に従い、表面のはっ水性/はっ油性と、表面にコーティング

される分子の親水性 / 疎水性と分子構造との関係について、新たに図3を追加し、説明を加えました。この特異的な動的濡れ挙動の原因に関して、分光学的な計測からそのメカニズムが明らかになりつつあります。現在、この件に関し論文を執筆中です。

議論4 企業保有の要素技術と応用例

質問・コメント (田尾 博明)

実用化する上で、産総研の独自技術に加えて、企業のどのような要素技術が加わったのか、さらに、この研究の具体的な応用例を可能な範囲で示すことにより、シンセシオロジーの論文としての価値が高まると思います。

回答 (穂 積 篤)

もともと相手方企業が持っていたフィルム作製技術、ハードコーティング技術に、産総研で開発した表面処理技術が加わって量産化技術の確立に至りました。企業としては、実施契約締結後、直ちに試作品を関連企業に配布し、それを通してマーケティングを実施していくと聞いています。個人的には、視界確保のための車のサイドミラー用使い捨てフィルム、タッチパネルディスプレイへの指紋付着抑制コーティングへの応用が適していると考えています。