

# ナノ構造制御により親水性表面を超撥水表面へ 直径6nmのナノピンが超撥水表面を作り出す

固体表面の微細構造を制御することで表面に撥水性を持たせることができる。撥水性の程度は、固体表面の水滴の接触角で決まるので、表面凹部に空気（接触角：180°）があると見かけの接触角を大きくすることができる。これまで超撥水膜は、撥水性分子を用いて作製されてきたが親水性の分子を用いても、表面の微細構造を制御し、空気の割合を高めれば超撥水性を示すことが予想される。今回、約6nmサイズのナノピンからなる表面構造を作製し、空気層を増加させることで、親水性分子を用いて（接触角178°という）超撥水膜を作製した。

Super-hydrophobic surface (contact angle : 178 degrees) has been fabricated from hydrophilic material through a nano-structure control technique. Nanometer-sized pins, which align perpendicular to surface, were grown from Co aqueous solution, and the pins were coated with lauric acid, subsequently. The surface with the pins of 6.5nm diameter showed super-hydrophobicity even the pins were hydrophilic.

細野英司 ほその えいじ

e-hosono@aist.go.jp

エネルギー技術研究部門  
ナノエネルギー材料グループ  
(つくばセンター)

2004年9月慶應義塾大学大学院総合デザイン工学専攻修了、工学博士。2005年1月第43回セラミックス基礎科学討論会「World Young Fellow Meeting 2005 Presentation Award」受賞。

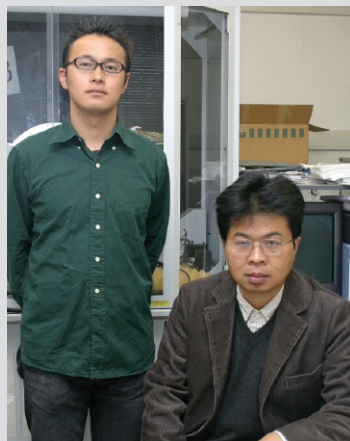
2005年3月慶應義塾大学大学院総合デザイン工学専攻「優秀研究活動賞」受賞。現在、日本学術振興会特別研究員として独立行政法人産業技術総合研究所に勤務。今はナノ構造・機能性材料の合成と応用について研究を行っている。

周 豪慎 しゅう こうしん

hs.zhou@aist.go.jp

エネルギー技術研究部門  
ナノエネルギー材料グループ  
(つくばセンター)

1994年3月東京大学大学院化学工学専攻修了、工学博士。1997年4月通商産業省工業技術院電子技術総合研究所入所。現在、独立行政法人産業技術総合研究所主任研究員/独立行政法人科学技術振興機構(JST) さきがけ研究 21 兼任。



## 撥水性の制御

撥水性とは、水による濡れにくさであり、撥水現象は固体表面における固-液-気の三相現象といえる。撥水の研究は、学術的な表面科学の分野だけではなく、建築資材、化粧品、繊維処理、エレクトロニクス用部材など産業分野でも、注目を集めている。固体表面の水滴の接触角 $\theta$ が撥水性の指標になっており、一般には $\theta$ が90°以上の場合を撥水性（疎水性）、110°から150°だと高撥水性、150°以上だと超撥水性とされる。撥水性を決める要因は、主に固体の表面自由エネルギーと表面の微細構造の二つがある。各種のフッ素系材料をコーティングした撥水膜は表面自由エネルギーの低い材料を用いた例である。しかし、表面自由エネルギー

だけでは115°以上の接触角を得ることはできないので、115°以上の高撥水性材料を得るには何らかの表面の微細構造の制御が必要になる。理論計算上では、表面の微細構造の制御だけで超撥水性材料を作り出せる可能性がある。

## 表面微細構造と撥水性

図1のように表面に2種の物質がある微細複合構造の場合、接触角は次のCassie式で表される。

$$\cos \theta_f = A_1 \cos \theta_1 + A_2 \cos \theta_2$$

ここで $\theta_1$ と $\theta_2$ は物質1と2の真の接触角また、 $A_1$ と $A_2$ は物質1と2の表面を占める割合である。物質2が空気の場合には $\theta_2=180^\circ$ である。物質1の割合 $A_1$ を非常に小さくすれば、 $\theta_f$ は大きくなり、超撥水性材料になるだろうと予想される。すでに表面接触角が170°を越える結果が報告されているが、これらはほとんど真の接触角 $\theta_1$ が100°や110°などの疎水性材料（フッ素系物質など）を物質1として用いて、見かけの接触角 $\theta_f$ が170°を越える結果を得ている。

## 親水性材料で超撥水表面を作る

Cassie式が成り立てば、親水性材料（真の接触角 $\theta_1 < 90^\circ$ ）であっても、表

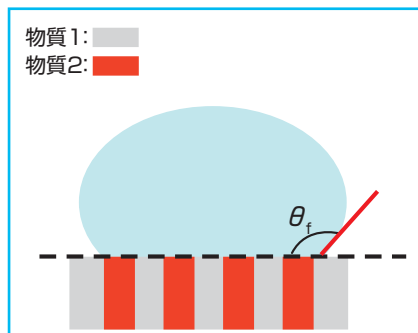


図1 微細凹凸表面での水滴の状況

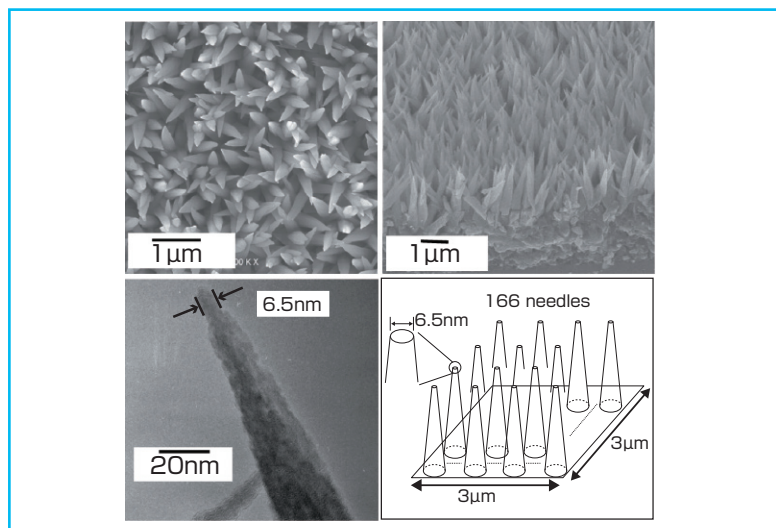


図2 先端部の直径 6.5nm ラウリン酸を被覆した BCH-LA ナノピン膜

面に占める割合  $A_1$  を極端に小さくすれば超撥水性表面になる。

われわれはCassie式からの予想の実現に挑戦した多くの撥水性膜のように表面を加工して微細構造を作るのとは逆に、分子を積み上げる手法で表面に微細構造を作ることにした。塩化コバルトに尿素を加えた水溶液にガラス基板を入れて60℃で24時間保ち、基板の表面にブルーサイト型水酸化コバルト膜 (BCH) を析出させた。析出したBCHは微細なピン、すなわちナノピンとなっている。次に基板を60℃のラウリン酸ナトリウム水溶液に5時間浸し、BCHナノピンにラウリン酸 (LA) を被覆し、BCH-LA膜を作製した。図2はBCH-LA膜の電子顕微鏡写真と膜の模式図である。BCH-LA膜には、先端部の直径が6.5nmのナノピンが3μm四方に166本形成している。その配列により、ナノピンが表面に占める割合 ( $A_1$ ) を1000分の1以下にすることが可能になる。これら6.5nmのBCH-LAナノピンの表面には、真の接触角  $\theta_1$  がわずかに75°のLAがコーティングされているにもかかわらず、図3のように接触角  $\theta_f$  を178°にするこゝろができた。

次に、この超撥水性膜上の水滴の安定性を確認した。約2mmの水滴をBCH-LA膜上に置いたところ、12時間後も大きい接触角を保ったままであ

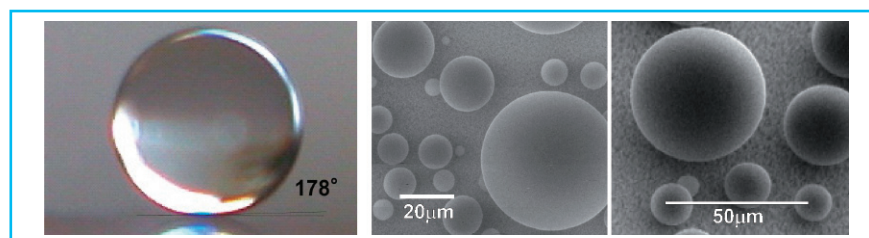


図3 接触角  $\theta$  が 178° になる BCH-LA ナノピン表面上の水滴

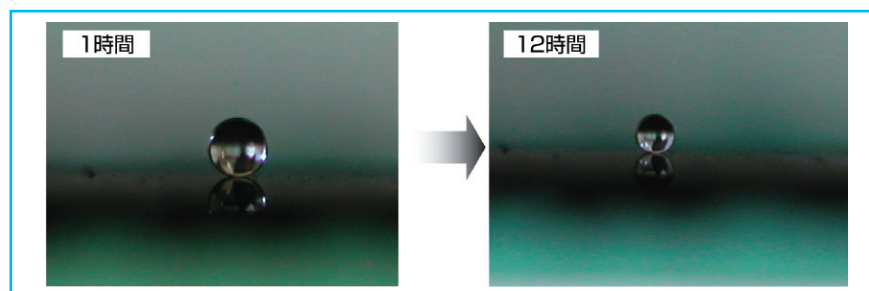


図4 BCH-LA ナノピン表面水滴の安定性

#### 関連情報：

- Eiji Hosono, Shinobu Fujihara, Itaru Honma, Haoshen Zhou : Journal of Material Chemistry 15, (2005) , 1938
- Eiji Hosono, Shinobu Fujihara, Itaru Honma, Haoshen Zhou : Journal of American Chemical Society , 127, (2005) , 13458
- 化学工業日報 (2005年9月22日)