

ゾルーゲル法による超撥水コーティング膜の作製

大阪府立大学工学部機能物質科学科

南 努・忠永 清治

Preparation of Super-Water-Repellent Coating Films by the Sol-Gel Method

Tsutomu Minami and Kiyoharu Tadanaga

*Department of Applied Materials Science,
College of Engineering, Osaka Prefecture University*

1. はじめに

ガラス、セラミックス、金属、高分子などの表面を改質し、新しい機能を付与することが近年注目を集めており、盛んに研究されている。例えば、撥水性、親水性をガラス基板に付与することもその一つであり、種々の鏡、自動車用ガラスなどへの応用が期待される^{1)~3)}。

一方、固体表面の液体のぬれ性は、主に表面の化学的性質と形状に支配される⁴⁾。化学的性質に関しては、表面エネルギーの小さい物質、例えば、シリコンやフッ素含有物が撥水性を示す材料として良く知られており、通常のガラスや酸化チタンなどの酸化物は表面エネルギーが大きいので、親水性であることが知られている。形状の因子としては、表面が撥水性の場合には、表面が凹凸になることによってより撥水性が大きくなり、逆に、親水性の場合にはより親水性が大きくなることが知られている。従って、より大きな撥水・親水性を示す表面を得るためには、化学的性質と形状の両方の要因を制

御する必要がある。

ガラス基板上への撥水コーティング膜の作製がこれまでにいくつか報告されているが^{1)~3)}、これらは、トリメトキシフルオロアルキルシラン (FAS) あるいはトリクロロフルオロアルキルシランなどを塗布して撥水膜を作製することが中心となっており、これは、化学的性質からのアプローチと言える。これに対して、最近、表面形状の効果を利用した超撥水表面がいくつか報告されている^{5),6)}。表面に凹凸を形成して撥水性、親水性を高める場合、凹凸のサイズによっては不透明になるが、ガラスへ撥水性、親水性を付与するという応用を考えた場合、透明性を兼ね備えることは極めて重要であり、非常に微細な凹凸を形成する必要があると考えられる。

我々は最近、ゾルーゲル法により表面の化学的および形状の因子を制御した薄膜をガラス基板上に形成することによって、透明な超撥水コーティング膜が容易に作製できることを見出した⁷⁾ (表紙写真)。本稿では、その作製プロセスと特性について紹介する。

2. 表面に微細な凹凸を持つ薄膜の作製

アセト酢酸エチルで化学修飾されたアルミニウムトリセカンダリーブトキシド⁸⁾を出発原料として用い、イソプロピルアルコールを溶媒として加水分解し、コーティング溶液を作製した。ディップコーティング法によりガラス基板にコーティングし、400°Cで10分熱処理することによって、アルミナゲル薄膜を作製した。このアルミナ薄膜を沸騰水に数分から2時間浸漬し、その後400°Cで熱処理した。

図1に10分間沸騰水に浸漬した後のアルミナ薄膜の表面のSEM写真を示す⁷⁾。この表面は、数十nmの凹凸を持つ組織からなっており、我々はこの組織を花卉状組織と名付けた。沸騰水処理前のアルミナゲル薄膜では平滑な表面であり、また、表面および断面のSEM観察により、この組織は10分以上の沸騰水処理によって表面付近に形成することが確認されたことから、この組織は沸騰水処理により生成すると言える。この組織はごく表面にしか形成されないため、X線回折測定による結晶相の同定はできなかったが、おそらくベーマイト相であると考えられる。

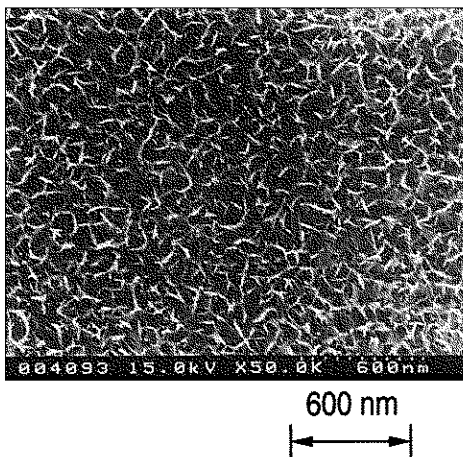


Fig. 1 Field emission type scanning electron micrograph of the surface of Al_2O_3 thin film with flower-like structure.

3. 超撥水膜の作製

前節で述べた花卉状組織を持つアルミナ薄膜に撥水処理を行った。撥水処理は、フルオロアルキルトリメトキシシラン (FAS) の一つである、ヘプタデカフルオロトリメトキシシランをメタノール中で加水分解し、コーティングした後、400°Cで熱処理することにより行った^{1),2)}。沸騰水処理および撥水処理したアルミナ薄膜は、見かけ上透明であった。この薄膜上に純水液滴を滴下したところ、この表面は極めて高い撥水性を示し、完全に水をはじく超撥水表面となることが確認された (表紙写真)⁷⁾。接触角は約165°であるが、水滴の写真および接触角を測定するために、この表面に水滴を乗せること自体が困難であった。また、水滴の写真では、膜が巨視的には平滑であることを反映して水滴の反射像も見ることができた。撥水処理後の表面のSEM観察を行ったところ、花卉状組織が維持されていることが確認された。

図2には、これらの薄膜のUV-VISスペクトルを示す。これより、得られた超撥水薄膜は350 nm以上の波長において透過率が90%以上であることが確認された。薄膜が多孔質である

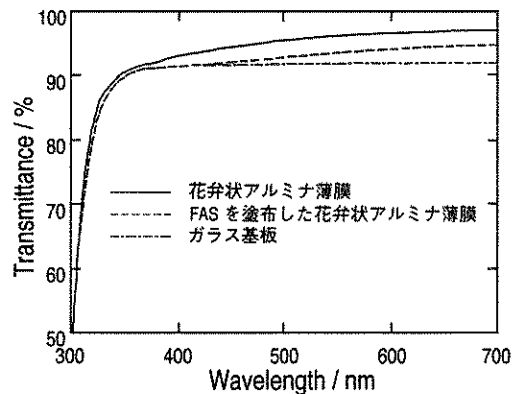


Fig. 2 UV-VIS transmission spectra of untreated glass plates, glass plates with flower-like Al_2O_3 thin film, and glass plates with FAS-coated flower-like Al_2O_3 thin film.

ことから、透過率はガラス基板よりもむしろ大きくなっている。このことより、花卉状組織は可視光を散乱するほどは大きくないが、超撥水性を与えるには十分な大きさであることがわかる。

4. 表面形状と濡れ性の関係

本研究における、形状と濡れ特性の関係を調べるために、花卉状組織を持つアルミナ薄膜に加え、平坦なガラス基板、アルミナゲル薄膜それぞれについて、前述と同様の方法で撥水処理を行い、接触角を測定した。また、表面の状態の情報を得るために、種々の表面張力を持つ液体に対する接触角を測定した。

図3に、平坦なガラス基板、アルミナゲル薄膜、および花卉状組織を持つアルミナ薄膜にFASをコーティングした試料における、種々の表面張力を持つ液滴に対する接触角を示している⁷⁾。ここで用いた液体は、水とエタノールを任意の比で混合し作製した⁹⁾。ガラス基板にFASをコーティングした場合には、水 ($\gamma = 72 \text{ mNm}^{-1}$) に対する接触角は約 110° であり、液滴の表面張力が減少すると共に接触角も徐々に減少する。これに対して、アルミナゲル薄膜の場合、水に対する接触角は約 120° となり、表面張力が小さい場合には、ガラス基板より若干小さくなっている。さらに、花卉状組織を持つアルミナ薄膜の場合では、水に対する接触角が約 165° となり、超撥水性でかつ透明な膜が得られた。また、表面張力が減少すると共に接触角も減少するが、液滴の表面張力が 30 mNm^{-1} 付近で接触角が大きく減少し、エタノール ($\gamma = 23 \text{ mNm}^{-1}$) では、約 10° となった。アルミナゲル薄膜には、数 nm 以下の細孔が存在すると推定され⁸⁾、花卉状組織のアルミナ薄膜の場合では、数十 nm の凹凸が存在する。このことから、数 nm 以下の細孔による凹凸では濡れ性は若干の影響しか受けないが、数十 nm 程度の凹凸が表面に存在すると、形状効果によ

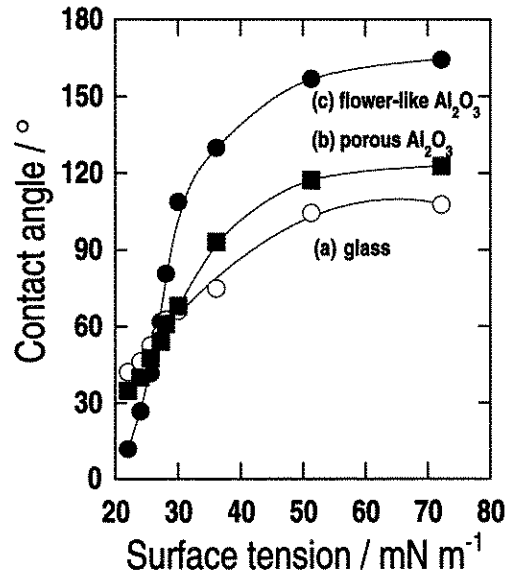


Fig. 3 Contact angles for liquids with various surface tensions on untreated glass plates (○), on glass plates with porous Al_2O_3 gel film without flower-like structure (■), and on glass plates with flower-like Al_2O_3 thin film (●), coated with hydrolyzed FAS.

って濡れ性は大きく影響を受け、濡れにくい液体はさらに濡れにくくなり、濡れやすい液体はさらに濡れやすくなることがわかった。これらのことは、表面を何らかの方法で親水化すれば、超親水性のコーティング膜が得られることを示している。実際、FASで処理した後に高温で熱処理し、フッ素含有有機鎖を燃焼させることによって、超親水表面を得ることができることを確認している¹⁰⁾。

一方、表面上に異物質が表出している微細複合面における見かけの接触角は、表面に露出した各物質と液体との間の固有の接触角との関係で定まることが知られている⁴⁾。今回の場合のように表面に微細な凹凸が存在し、表面物質が疎液性の場合には、図4に示すように、ある大きさ以下の細孔には液体は進入することができず、空気相が存在することになる。表面に存在する細孔には空気が満たされており、疑似平滑面は表面物質と空気の複合面とみなすことが

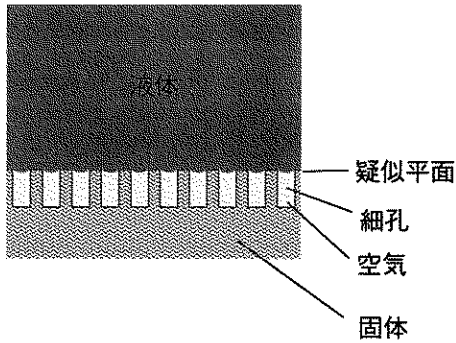


Fig. 4 Schematic representation of the interface between water and a solid with small pores.

できる。複合面の接触角をあらわす式として Cassie の式(1)⁴⁾が知られている。

$$\cos \theta' = \varepsilon_1 \cos \theta_1 + \varepsilon_2 \cos \theta_2 \quad (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 1) \quad (1)$$

(θ' : 見かけの接触角, θ_1, θ_2 : 表面物質 1 および 2 の真の接触角, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$: 物質 1, 2 が表面で占める割合)

表面物質と空気の複合面の場合にこの式を適用すると ($\theta_2 = 180^\circ$), 次式のように表すことができる。

$$\cos \theta' = (1 - \varepsilon) \cos \theta - \varepsilon \quad (1)$$

ここで, ε は表面における空気の占める割合である。先ほどの, 図 3 において, 平坦なガラス基板を FAS で処理した場合の水に対する接触角が, 108° であり, 花卉状組織を持つ表面を FAS で処理した場合は 165° であった。これらの値より, 疑似表面に存在する空気の割合 ε を求めると, 0.92 となった¹¹⁾。疑似表面における表面物質の割合が 0.1 未満であることによって極めて大きな撥水性を達成したものと考えられる。

4. ま と め

本稿では, ゼルーゲル法による超撥水性膜の作製について紹介した。機械的強度, 耐候性など実際の材料に応用するためには乗り越えな

ればならない問題は多い。しかし, ゼルーゲル法の特徴を生かすことによって, この超撥水コーティング膜はガラス基板だけでなく種々の基板に形成できることから, 多方面への応用が期待される。また, 本方法は, 凹凸のある表面を作製してから撥水処理をするという多段階の処理を行っているが, 最近我々のグループでは, 一回のコーティングと熱処理で透明な超撥水膜が得られる方法を新たに見だしている¹²⁾。今後, 種々の問題が解決され, 超撥水表面が実用化されることを期待する。

参考文献

- 湯浅 章, 稲葉博司, 忠永清治, 辰巳砂昌弘, 南 努, NEW GLASS, 10, 19 (1995).
- A. Yuasa, H. Inaba, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, and T. Minami, Proc. XVII International Congress of Glass, 4, 445 (1995).
- 郡司文明, 米田貴重, 森本 剛, NEW GLASS, 11, 49 (1996).
- A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, 5th ed., p. 385 (John Wiley & Sons, New York, 1990).
- T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsuji, Langmuir, 12, 2125 (1996).
- K. Ogawa, M. Soga, Y. Takada, and I. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L614 (1993).
- K. Tadanaga, N. Katata, and T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997), in press.
- K. Tadanaga, T. Iwami, T. Minami, and N. Tohge, J. Ceram. Soc. Jpn., 103, 582 (1995).
- J. R. Dann, J. Colloid and Interface Sci., 32, 302 (1970).
- 忠永清治, 堅田典子, 南 努, 日本セラミックス協会 1996 年年会講演予稿集, p. 284 (1996).
- 忠永清治, 堅田典子, 南 努, 日本セラミックス協会第 9 回秋季シンポジウム講演予稿集, p. 120 (1996).
- 小和田善之, 竹内良絵, 忠永清治, 南 努, 日本セラミックス協会 1997 年年会講演予稿集, p. 53 (1997).