

技術紹介

3 界面活性剤による粒子間引力の制御に基づいた超撥水表面

Super Water-Repellent Surfaces Based on Control of Interparticle Attraction with a Surfactant

山田 一彦 Kazuhiko Yamada 商品開発センター

中島 伸一郎 Shin-ichiro Nakajima 商品開発センター エグゼクティブマネージャー 博士(薬学)

キーワード: フッ素樹脂粒子、分散、界面活性剤、超撥水性、接触角

Keywords: Fluorocarbon particle, Dispersion, Surfactant, Super water-repellent, Contact angle

要旨

近年、柔軟で曲げられるフレキシブルエレクトロニクスに多くの関心が寄せられている。これまでに、フレキシブルなディスプレイ、センサ、太陽電池、RFID タグなど多くのコンセプトモデルが提案されており、その特徴である、フレキシブル、ベンダブル、ストレッチャブルといった優位性が示されているが、一方で、これらを実用化するためには、デバイスの耐環境性、とくに水分に対する信頼性に関する研究の必要性が生じている。

有機材料は一般的に水、酸素や光などに敏感に反応し、これらの環境下で著しく機能が低下することが知られている。したがって、このことが有機エレクトロニクス材料の欠点のひとつとして認識されている。

著者らはこれまでに有機材料の機能低下を抑制するためのコーティング材料開発に注目し研究を進めてきた。たとえば、水分子の透過性を抑制する機能を持つ樹脂/クレイハイブリッド型のコーティング材料などの開発を行ってきた。最近では水分子の透過性抑制に加え、撥水性に関する材料およびプロセス開発にも関心を持ち有機材料の機能低下の抑制に係る技術開発を目指している。

本稿では、粒子径の異なる二種類のフッ素樹脂系粒子を含むコーティング分散液において、添加されたある界面活性剤がそれぞれの粒子間の架橋形成に機能することにより、特異的な吸着形態を示すこと、ならびにその分散液で形成された表面構造が超撥水性(160°以上の接触角)を示すことを報告する。

SUMMARY

In recent years, a lot of interest has been submitted to flexible organic electronics. In this field, some applications have been demonstrated as displays, sensors, solar cells, RFID tags, which show several advantages such as flexible, bendable, and/or stretchable properties on application. However, we have to pay more attention to the resistance of the organic devices against the environment used in, especially to the moisture, in order to progress such an organic devices into a commercial use.

In general, the organic materials are sensitive to the environments such as moisture, oxygen, and light. Therefore, the environments decreased its electronic properties, which are recognized as one of the disadvantages of organic materials.

In our previous study, a resin/clay hybrid coating material available for an inhibitor of transparent of the water molecules has been reported. In addition, a recent work has also been focused on water repellency material and its surface modification.

We herein disclose a coating dispersion including fluorocarbon particles, a peculiar adhesion structure, which shows a super water-repellent with maximum contact angle over 160 deg., has been formed with a surfactant functioning as a cross-linking agent between particles.

1. まえがき

著者らは、フレキシブル、ベンダブル、ストレッチャブルといった機械特性を特徴とするフレキシブルエレクトロニクス分野における有機エレクトロニクス材料デバイス開発に興味を持ち、これまでに透明有機導電膜¹⁾などに関する材料研究やフレキシブルな電気接続²⁾などの実装研究あるいはゲルアクチュエータ³⁾などのデバイス研究を行ってきた。現在では、フレキシブルエレクトロニクスのウェアラブルデバイスをはじめとする医療・健康領域への展開を目指し、これまでの研究に加え、デバイスの耐環境性、信頼性、ならびに生体親和性の向上を目指した研究開発に取り組んでいる。

有機材料は一般的に水、酸素や光などに敏感に反応し、これらの環境下で著しく機能が低下することが知られている。したがって、このことが有機エレクトロニクス材料の欠点のひとつとして認識されている。最近、このような外的環境に耐性を持つ高耐久性の有機材料の開発が盛んに行われるようになってきているが、⁴⁾ 著者らは有機材料の機能低下を抑制するためのコーティング材料開発に注目し研究を進めてきた。たとえば、水分子の透過性を抑制する機能を持つ樹脂/クレイハイブリッド型のコーティング材料などの開発をこれまでにやってきた。⁵⁾ 最近では水分子の透過性抑制に加え、撥水性に関する材料およびプロセス開発にも関心を持ち有機材料の機能低下抑制に係る技術開発を目指している。本報告では、撥水性、とりわけ超撥水性に関する取り組みの一端を紹介する。

これまでに知られている撥水表面構造およびその製造手法としては、基材表面の化学的性質を制御する方法、⁶⁾ 基材の表面形状を制御する方法、⁷⁾ および基材の化学的性質とフラクタルな表面形状の両方を制御する方法⁸⁾ などが知られている。

基材表面の化学的性質を制御する方法では、一般的には表面自由エネルギーの低いフッ素材料がよく利用され、コーティングやスプレーなどの簡便な手法で衣服、ガラス、太陽光パネルなどへの水滴付着防止効果を示す製品として利用されている。しかしながら、その撥水機能には限界があり（Girifalco-Goodの式より、水の表面エネルギーを $\gamma_L = 72.7 \text{ mJ/m}^2$ とすると、水との接触角は 115° が限界となる）、この手法では、いわゆる超撥水といった領域には、理論上到達することはないと見積もられている。⁶⁾

一方、基材の表面形状を制御する方法は、A. B. D. Cassieの理論により古くから知られている手法であり、理論的にも実験的にも超撥水 ($> 170^\circ$) を示すことのできる方法として認められている。⁷⁾ しかしながら、その表面構造としては微細な表面構造の作製が必要であり、複雑なプロセスあるいは材料合成を必要とする場合が多く、塗布や印刷のような簡便な方法では作製することが容易ではないといった実用上の問題を抱えている。

上述した二種類の方法に加え、最近、基材の化学的性質の制御とフラクタルな表面形状の制御を両立させることにより、簡便に超撥水を示そうとする提案が数多くなされている。⁸⁾ しかしながら、これらの報告例においても、表面形状の作製プロセスは簡便ではあるものの、フラクタル次元が低いために超撥水を示すに至っていないものや、プロセス中に特殊な化学的処理や複雑な原料合成を必要とするケース、あるいは電子機器内ではあまり使用されることのないシリコン系材料を用いるケースなど、実用面では未解決の課題をいくつか抱えているのが現状である。すなわち、誰もが入手可能な汎用性のある

材料を用いて、簡便な工程で超撥水を示すことのできる表面構造およびその製造方法についてはあまり知られていない。

そこで、筆者らは、平均粒径分布が異なる二種類のフッ素樹脂粒子を用いて、それらの配合比ならびに添加剤や溶媒の配合について種々検討したところ、塗布のような簡便な製造工程で超撥水 ($> 160^\circ$) を示すことのできる表面構造とその製造方法を見出したので、以下詳細を報告する。

2. 分子設計

著者らは、低表面自由エネルギーの代表的な材料であるフッ素樹脂製の粒子について、平均粒径分布が異なる二種類の粒子を用いて図1に示すフラクタル構造を形成させ、その構造を基板上に固定化できれば超撥水が実現するのではないかと考えた。塗布工程にて図1に示す構造を得る過程では、いくつかの相互作用が誘起されるものと考えられる(図2)。すなわち、①フッ素樹脂粒子間に働く相互作用、②懸濁液(溶媒)とフッ素樹脂粒子に働く相互作用、③基板とフッ素樹脂粒子間に働く相互作用である。これらの相互作用のバランスを制御できれば、平衡熱力学論的には所望の構造(図1)が得られるはずである。一般にフッ素樹脂粒子間に働く相互作用は、その低い表面自由エネルギーに伴い小さいため(自由エネルギーのエンタルピー項の絶対値は小さい)、著者らは一方に対して大きな平均粒径を持つフッ素樹脂粒子を基板上に樹脂を用いて固定化することで自由エネルギーのエントロピー項を小さくし、所望の構造を得ようとする分子設計を掲げた。



図1. 粒子によるフラクタル構造

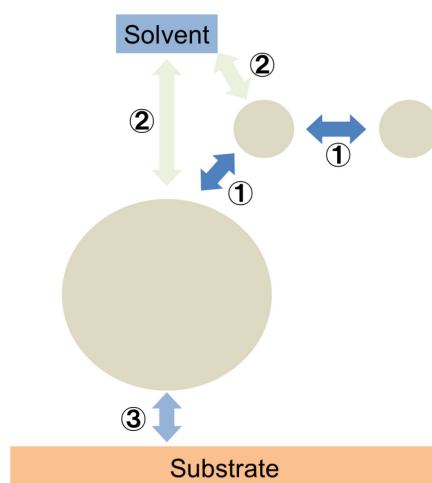


図2. 粒子に働く相互作用

3. 実験

〈3-1〉 フッ素樹脂粒子（大粒径）の樹脂による固定化

大きな平均粒径を持つフッ素樹脂粒子には、(株)喜多村社製 KTL-2N（平均粒子径 3 μm ）、KTL-9S（平均粒子径 6 μm ）、KTL-10S（平均粒子径 10 μm ）を用いた。固定化に使用する下地樹脂には、旭硝子(株)社製サイトップ（CTL-809M）を用いた。この下地樹脂を同社製の T-Solv180 を用いて 6 wt% に希釈し、この希釈液に上述のフッ素樹脂粒子を懸濁させた（超音波 5 分）。つづいて、この懸濁液にガラス基板（松前ガラス工業(株) S1126）を浸漬し、4 mm/s の速さで引き上げた後、室温にて 30 分間、オーブンにて 180°C で 1 時間乾燥した。

〈3-2〉 フッ素樹脂粒子（小粒径）の付与

小さな平均粒径を持つフッ素樹脂粒子には、(株)喜多村社製 KTL-500F（平均粒子径 0.2 μm ）を用いた。この粒子を 3M 社製ノベック（HFE-7100）に懸濁させた（超音波 5 分）。この懸濁液に、上項に示した大きな平均粒径を持つフッ素樹脂粒子を樹脂で固定化したガラス基板を浸漬し、4 mm/s の速さで引き上げた後、室温にて 30 分間乾燥した。

〈3-3〉 撥水性の評価

塗布および乾燥後のガラス基板について、接触角計 DM-500（協和界面科学）に 0.5 μL の水を滴下し、その接触角を測定することで撥水性を評価した。

4. 結果と考察

<4-1> フッ素樹脂粒子（小粒径）懸濁液の溶媒効果

先に述べたとおり、撥水性は表面のフラクタル次元に強く依存することが知られている。本研究で提案する分子設計が妥当であれば、フッ素樹脂粒子（小粒径）の塗布工程において、その粒子の凝集状態を改変すれば対応するガラス基板の撥水性は種々変化すると考えられる。一方、フッ素樹脂粒子は、一般にフッ素系の溶媒には比較的良好に分散するが（懸濁液中では凝集していない）、炭化水素系の溶媒中では分散しないことが知られている（懸濁液中で凝集している）。そこで、フッ素系の溶媒としてノベック、炭化水素系の溶媒として n-ヘキサンを選択し（両溶媒の蒸気圧や沸点はほぼ同一）、それらの混合比を変化させ、フッ素樹脂粒子（小粒径）の塗布を試みた。その結果、懸濁液においては、溶媒の混合比に応じて分散性は大きく異なったが（図 3）、接触角には大きな差異は認められなかった（図 4）。また、塗布膜の表面構造を顕微鏡観察したところ、溶媒の混合比を変化させてもフッ素樹脂粒子（小粒径）の凝集状態には大きな差は認められなかった。

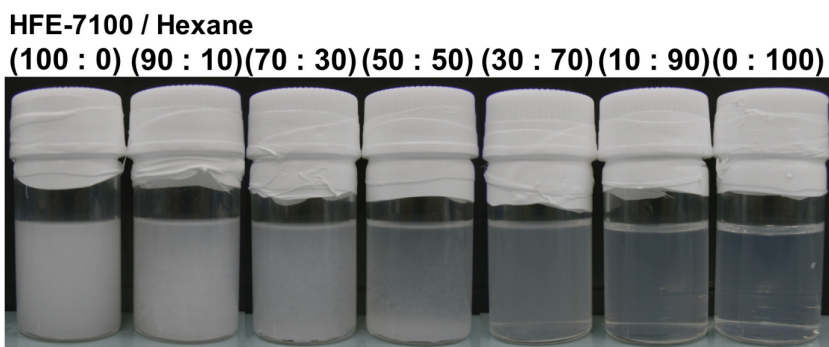


図 3. フッ素樹脂粒子懸濁液の分散性

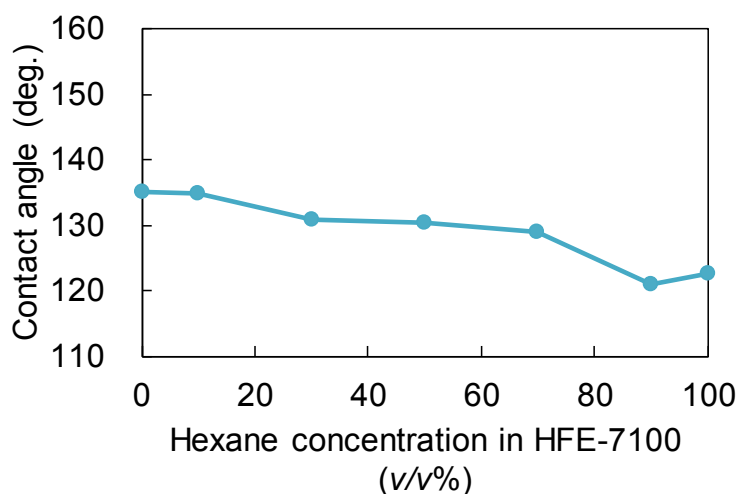


図 4. 接触角と溶媒比の関係

<4-2> フッ素樹脂粒子（小粒径）懸濁液への添加剤効果

前項では、懸濁液における溶媒の混合比の違い、すなわち、懸濁液中でのフッ素樹脂粒子（小粒径）の分散性の違いが塗布膜上でのフッ素樹脂粒子の凝集状態には大きな影響をおよぼさないことが示された。本項では、粒子の分散状態といった巨視的なレベルではなく、より微視的なレベルで考察することを目的として、粒子の会合状態を種々改変させるために懸濁液に界面活性剤（フッ素系界面活性剤を0.2 wt%）を添加し、前項と同様の実験を行った。その結果、得られた接触角は混合溶媒の配合比に明確に依存し、フッ素系溶媒の配合比の増大に伴い大きな接触角を示すことが判った（図5）。溶媒としてノベック単体を使用した場合、148° という超撥水に近い領域の撥水性を示すことが判り、提案する分子設計の妥当性を示すことができた。

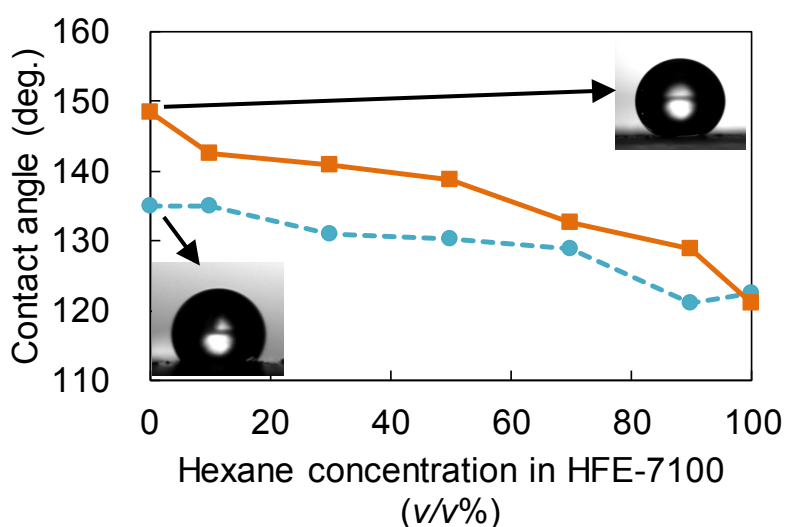


図5. 接触角と溶媒比の関係（実線：添加剤あり）

<4-3> フッ素樹脂粒子（大粒径）の粒径が撥水性に及ぼす影響

提案する分子設計について、フッ素樹脂粒子（大粒径）に関する最適化を行った。すなわち、フッ素樹脂粒子（大粒径）の懸濁液の濃度を0.5 wt%、フッ素樹脂粒子（小粒径）の濃度を0.5 wt%、添加剤濃度を0.2 wt%とし、フッ素樹脂粒子（大粒径）の平均粒径（3-10 μm）の最適化を行った。その結果、フッ素樹脂粒子（大粒径）の平均粒径増大に伴い、接触角の値は上昇するが、その平均粒径が6 μm以上では接触角はほぼ一定の値となることが判った（図6）。したがって、以下の実験では、すべて平均粒径6 μmのフッ素樹脂粒子（大粒径）を用いることとした。

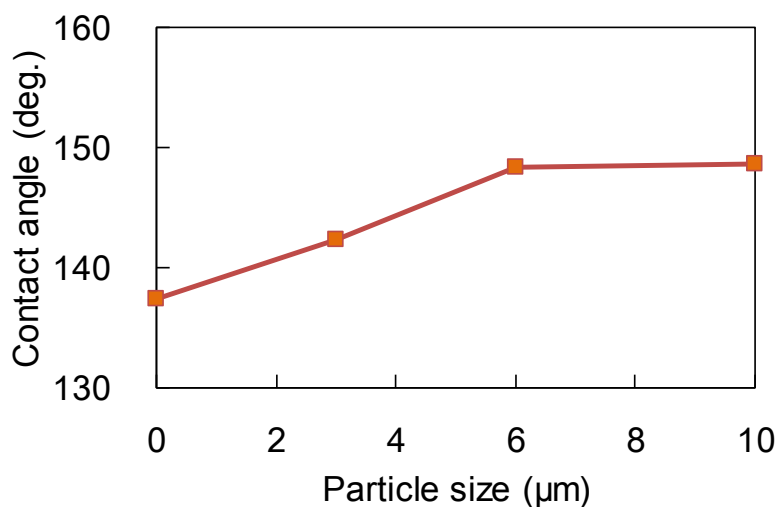


図 6. 接触角と粒径の関係

<4-4> フッ素樹脂粒子（小粒径および大粒径）の濃度が撥水性に及ぼす影響

添加剤濃度を 0.2 wt%、フッ素樹脂粒子（大粒径）の平均粒径を 6 μm に固定し、フッ素樹脂粒子（小粒径および大粒径）の濃度最適化を行った。フッ素樹脂粒子（大粒径）の濃度に対する接触角をプロットしたグラフを図 7 に示す。さらに図 7 には、フッ素樹脂粒子（小粒径）について、4 種類の濃度で塗布した結果についても示してある。いずれのフッ素樹脂粒子（小粒径）濃度の場合においても、フッ素樹脂粒子（大粒径）の濃度上昇に伴い接触角は増大し、その粒子濃度が 5.0 wt% 以上では接触角はいずれも飽和することが判った。フッ素樹脂粒子（小粒径）の濃度変化では、その濃度上昇に伴い接触角は増大し、その粒子濃度が 1.0 wt% の場合、161° を示し、提案する手法にて超撥水を示す表面構造を作製できることが判った。

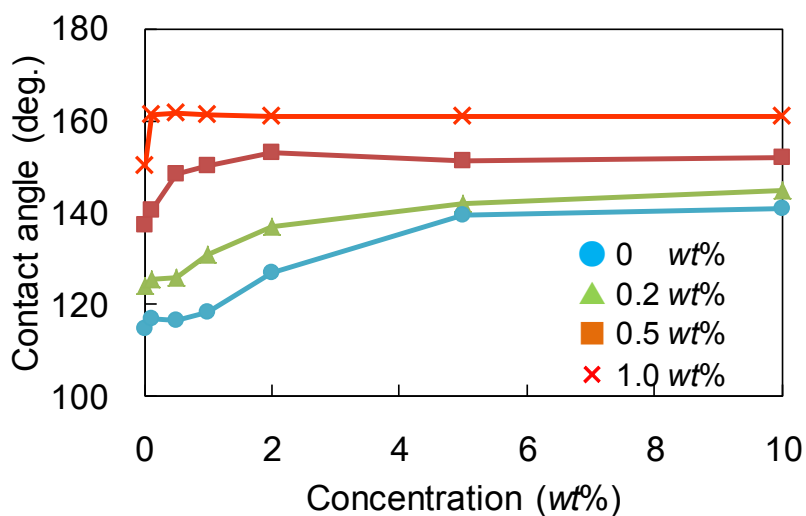


図 7. 接触角と粒子濃度の関係

5. まとめ

平均粒径分布が異なる二種類のフッ素樹脂粒子を用いて、それらの配合比ならびに添加剤や溶媒の配合について検討した結果、塗布による製造工程で超撥水 ($> 160^\circ$) を示すことのできる表面構造とその製造方法を見出した。提案する製造方法は、印刷プロセスへの適用も可能であり、現在、印刷によるパターン化と共に動的な撥水性付与の検討を進めている。

[参考文献]

- 1) 中島伸一郎, 大西賢: 「PEDOT/電解質塩ハイブリッド薄膜の電解質塩の添加効果」, 電気学会論文誌 A, **130**, p. 217 (2010); 中島伸一郎, 大西賢: 「基板の表面修飾による平滑な PEDOT/PSS 膜の作製」, 電気学会論文誌 C, **135**, p. 146 (2015).
- 2) R. Mitsui, S. Nakajima, *et al.*: “Film-type connection system toward flexible electronics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 05HB04 (2014); 三井亮介, 中島伸一郎: 「フィルムデバイスの実装を志向した新規接続技術の開発」, 第 27 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会講演要旨集, p. 121 (2013).
- 3) 中島伸一郎, 山田一彦: 「非イオン性環動ゲルの電場応答型のヤング率変化」, 平成 25 年電気学会全国大会講演要旨集(第二分冊), p. 112 (2013).
- 4) 時任静士 (他 26 名), 有機デバイス・材料の耐久性向上 および 長寿命化技術 (情報機構, 東京, 2011) .
- 5) S. Nakajima *et al.*, : “Effects of resin-clay nano composites on the ionic migration inhibitors in Ag-printed circuits”, *IEICE Tech. Report*, EMD2010-140, p. 29 (2011); S. Nakajima *et al.*: “Resin-clay hybrid nano composites as an ionic migration inhibitor in Ag-printed circuits”, *Electronic Circuits World Convention Proceedings (honored as “The Best Paper Award”)*, p. 674 (2011).
- 6) T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, and Y. Ueda: “The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment -”, *Langmuir*, **15**, p. 4321 (1999).
- 7) A. B. D. Cassie: “Contact angles”, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948).
- 8) S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, and K. Tsujii: “Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure”, *J. Phys. Chem.*, **100**, p. 19512 (1996); H. F. Hoefnagels, D. Wu, G. de With, and W. Ming: “Biomimetic superhydrophobic and highly oleophobic cotton textiles”, *Langmuir*, **23**, p. 13158 (2007); W. Ming, D. Wu, R. van Benthem, and G. de With: “Superhydrophobic films from Raspberry-like particles”, *Nano Lett.*, **5**, 2298 (2005).