

# 技術紹介

## 1

## ナノプレス技術を用いた超撥水構造の創出

### Creation of super water-repellent structure using nano-press technology

山田 一彦	Kazuhiko Yamada	商品開発センター 主任
佐藤 明伸	Akinobu Sato	商品開発センター シニアエキスパート 博士(工学)
鈴木 晃子	Akiko Suzuki	商品開発センター シニアマネージャー 博士(理学)
中島 伸一郎	Shin-ichiro Nakajima	商品開発センター センター長 博士(薬学)

キーワード: プレス転写プロセス, ナノ構造, 超撥水

Keywords: Press-transfer process, Nano-sized structure, Super water repellency

### 要 旨

超撥水表面はナノサイズの微細構造を持つことが知られており、トップダウンやボトムアップなどの様々な手法が研究されています。著者らはこれまで、超撥水構造を得るための量産技術の研究開発に力を注いできましたが、プレス加工などの従来の機械加工の方法を超撥水構造形成に活用できるのではないかと考えています。すなわち、事前にプレス金型の表面に超撥水性を実現するナノサイズの微細構造を形成することで、ナノサイズの微細構造の転写も1回のプレス工程で一括して形成されと考えられます。本稿では、超撥水性を提供するナノサイズの微細構造を転写できるプレス転写プロセス技術の基本実証の結果について紹介します。

### SUMMARY

A super water repellent surface is known to have a nano-sized microstructure, and various methods such as a called top-down and a bottom-up methodology have been investigated for the formation of the structure. The authors have so far concentrated our efforts on a mass-production method to obtain the structure, then we consider that the use of a conventional machining method such as a press process could be utilized for the super water repellent structure at a high speed. That is, forming the nano-sized microstructure for realizing a super water repellency on the surface of the press-mold in advance, it is considered that transfer of the nano-sized microstructure is also collectively formed in just one pressing step. This report presents a basic demonstration of a press-transfer process technology that can transfer nano-sized microstructures, providing a super water repellency.

## 1. はじめに

IoT の進展に伴いスマートフォンなどのモバイル電子機器は、いつでも・どこでも使えることが求められており、たとえば雨の中やお風呂場、海中などのような高湿下・水中においても利用可能なことが求められてきています。これらの水対策には、電子機器内部への水の侵入を防ぐ防水とともに、端子部分などの撥水性の高度な制御が必要となってきます。一方、“10 気圧防水”というような防水性は JIS 規格や IP 規格を基準にすることが多いですが、撥水性に関しては明確な工業規格があるわけではありません。したがって、撥水性に関しては、どのような価値創出に結びつけるかのアイデア出しが鍵となってきます。超撥水とは、「静止状態での水との接触角が 150 度を超えるもの」という定義が一般的ですが、それだけではなく超撥水という物性を制御することによって、液体の動的挙動に関して極めてユニークな価値を創出可能であると考えています。

このような状況において、著者らは超撥水表面の新しい設計思想とそれを安価に製造可能なプロセス技術という観点で研究を進めています。超撥水表面構造に必要なナノメートルスケールの微細構造を安価に製造可能な手法としては、金型を用いた転写技術が考えられます。このような転写技術としてナノインプリント技術が知られていますが、型の耐久性が悪いことが課題となっています。そこで著者らはナノメートルの微細構造を耐久性の高い金型で繰り返し転写可能な技術を「ナノプレス技術」と名付け、微細構造を維持するための金型表面構造の設計と表面／界面改質プロセス技術の基礎開発を行ったため報告します。

## 2. 超撥水実現のための設計指針

### 2.1 本研究に至った経緯

これまでに知られている撥水表面構造とその製造手法は、主に以下の三通りの手法で進められてきました。

1. 基材表面の化学的性質の制御<sup>1)</sup>
2. 基材の表面物理形状の制御<sup>2)</sup>
3. 基材の化学的性質と表面形状の制御<sup>3)</sup>

1) による構造やその製造方法は、表面自由エネルギーの低いフッ素系高分子のコーティングという極めて簡便な手法と認められていますが、その撥水性能には限界があり（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  $115^\circ$  が限界となる）、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ありません。<sup>1)</sup> 2) の手法は、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です。<sup>2)</sup> しかしながら、その微細な表面構造の作製方法は複雑であり、いわゆる塗布方法のような簡便な方法では作製できません。これらの手法に対して塗布方法のような簡便なプロセスにて超撥水性を目指そうとする上述 3) のような試みもなされています。<sup>3)</sup> しかしながら、これらの方法には作製された構造のフラクタル次元が低いことにより超撥水を示すに至っていないことや、プロセス中に特殊な処理が必要な場合があること、用いる材料の合成が複雑な場合があることなど、実用上多くの課題を抱えています。<sup>4)</sup>

このような状況を踏まえ、これまでに著者らは以下に示す試みを行ってきました。すなわち、汎用性の材料を用いて簡便な工程で超撥水性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あまり知られていないことに注目し、熱力学的平衡論をベースとして平均粒径分布を異にする二種類のフッ素系樹脂粒子を用いて、それらの配合比および添加剤や溶媒の配合について検討した結果、汎用性の材料を用いて塗布プロセスで超撥水性（ $160^\circ$ 以上の接触角）を示すことのできる表面構造とその製造方法を報告しました。<sup>5)</sup>

さらに、この平衡論的なアプローチに加え、非平衡論的な視座（散逸構造）に基づき分子設計を改良し、簡便な手法ではこれまで達成困難とされてきた透明な超撥水性表面を得る方法論も見出し報告してきました（図 1）。<sup>5)</sup>

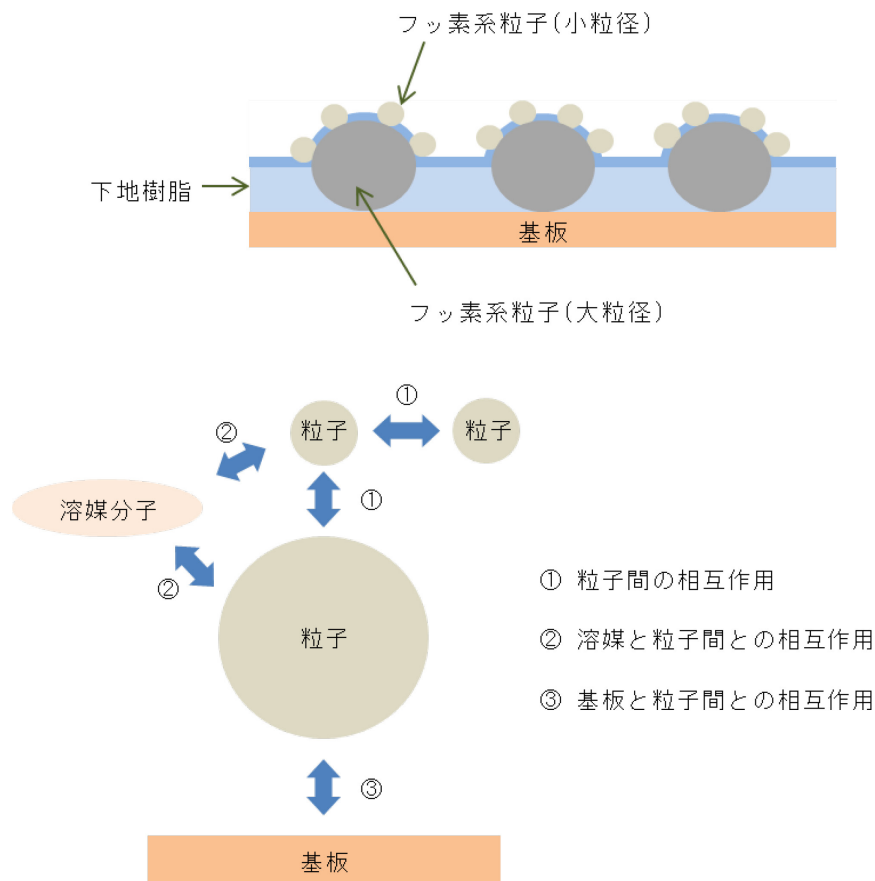


図 1. 超撥水性表面の設計指針（上）と制御すべき相互作用（下）

## 2.2 本研究の狙い:微粒子照射による設計指針

上述のとおり、超撥水表面はナノレベルの微細構造を用いることが必須であることが知られており、その形成方法はトップダウン手法やボトムアップ手法など様々なものが検討されてきました。一般的に、ナノレベルの微細構造は半導体プロセスであるリソグラフィーのような技術を用いる方法が好適であるようにも思われますが、著者らは製造コストへの配慮を優先し、本稿では機械加工の適用可能性について検討することとしました。この機械加工によるナノ構造形成技術は半導体プロセス技術ほどの精度はありませんが、従来のプレス技術の延長でできるために、**高速かつ安価**にできるという極めて重要なメリットが見込めるからです。たとえば、あらかじめ金型表面に超撥水を実現させるナノ構造を形成することによって、抜き工程や曲げ工程と同時にコイニングによるナノ構造転写を行うことができます。これは、一度のプレス工程でナノレベルの微細構造の転写も一括形成されることになり、画期的な生産性向上が実現できます。この手法は、前節に記載の設計指針に分類すると、**2. 基材の表面物理形状の制御**に当てはまるものであります。この制御として、作製プロセスアプローチについて調査した結果、次の4つに分類されることが分かりました。

- (a) 原子レベルの物質積上げ加工
- (b) 粒子レベルの物質積上げ加工
- (c) 機械的除去加工
- (d) 化学的除去加工

(a)の原子レベルの物質積上げ加工に関しては、典型的には蒸着法などを用い、マスクによって微細な形状を構築するものです。複数のマスクを用いたり、エッチングなどの除去加工と組み合わせたりすることで非常に複雑な形状を精度よく作製することができます。

(b)の粒子レベルの物質積上げ加工に関しては、たとえば、表面自由エネルギーの小さな粒子材料を用い、その粒子の自己組織化などを用いたプロセスで構造形成を行うものであり、前節に示した著者らの研究が該当します。

(c)の機械的除去加工に関しては、エンドミルなどを用いた切削加工などが典型です。除去加工であるため元々の基材に超硬などの硬質材料を用いることで機械的耐久性が高い構造を作製することができます。

(d)の化学的除去加工に関しては、ドライやウェットでの化学エッチング工程です。たとえば、シリコンウエハ等の硬い材料にリソグラフィー／エッチング後に表面自由エネルギーの低い化合物で表面を修飾する方法などがあります。基材とエッチングのための化学反応を適切に選ぶことにより非常に複雑な形状を簡単に作り出すことができます。

本研究の目的は、ナノレベルの微細構造が転写可能なプレス金型技術および上記金型を用いて超撥水を実現する安価なプレス転写プロセス技術の基礎実証であるので、プレスツール表面に超撥水を実現可能な微細構造を作り込む必要があります。プレスツール材料としては、軟質金属へのコイニング加工では各種鋼材が使用可能ですが、ステンレスなどの被加工材を用いる場合には超硬や焼結ダイヤモンド(PCD)などを用いないと機械的耐久性を確保できません。また、超撥水を実現する微細構造としては、周期が数  $\mu\text{m}$  レベルとサブミクロンレベルの2種類の構造を作り込む必要があります。このような背景を考慮すると、先の(a)～(d)には以下に示す課題が浮上します。

(a)の原子レベルの物質積み上げ加工では、非常に微細な構造を精密に作ることができるが、原子間の結合や基板との密着状態が問題となる。

(b)の粒子レベルの物質積み上げ加工では、塗布／溶媒蒸発などの工程で高撥水性を示す微細構造を簡単に作製できるが、粒子間の結合力が弱いと機械的強度が小さい。

(c)の機械的除去加工は、硬い材料を用いることでマクロには機械的耐久性は確保しやすいが、硬いがゆえに加工性に乏しく、脆さゆえに微細構造部分が破損しやすい。

(d)の化学的除去加工は、エッチング液の供給と反応生成物の排出が円滑で、材料が均質であれば微細で複雑な構造を設計図通りに作ることができるが、(c)と同様に微細な構造は脆くなりやすい。したがって、これらを総括すると課題は以下の二つに集約されます。

- ① 積上げ加工では、原子間または粒子同士の「結合力」を大きくし難いために破壊しやすい。
- ② 除去加工では、微細構造ゆえに微小部分に「応力集中」してしまうために破壊しやすい。

## 2.3 本研究の設計指針

積上げ加工では、原子間または粒子同士の結合力を大きくし難いために破壊しやすく、これまでの発想では粒子同士の結合力を如何に高めるかが重要でした。著者らは従来の発想とは全く違った観点から発想しました。その概念が**玉突き衝突を巧みに用いる**という発想です。玉突き衝突とは、ダイラタンシー現象の基本メカニズムとも考えられているものであり、<sup>6)</sup> 材料に応力がかかったときに力の柱が生成し、その力の柱が分岐することによって応力分散させて材料を支えるものです。ここで重要なことは、力の柱は斥力だけで成り立っているということです。この状況を理解するために橋梁を例にとると、図2(a)に示したように、支柱に強固な板を乗せただけの単純な桁橋を考えます。板の中央に力が加われば、板の上面は圧縮応力が働き、下面では引張応力が働きます。この引張応力は表面異常部などがあれば応力集中するので、そこから亀裂が進展してしまい簡単に破壊してしまいます。これは、図2(b)のような微細な構造でも同じです。これを防止するために、従来の発想では往々にして板材の厚さを増すことや、引張強度の高い材料を用いるなどの発想がなされてきました。

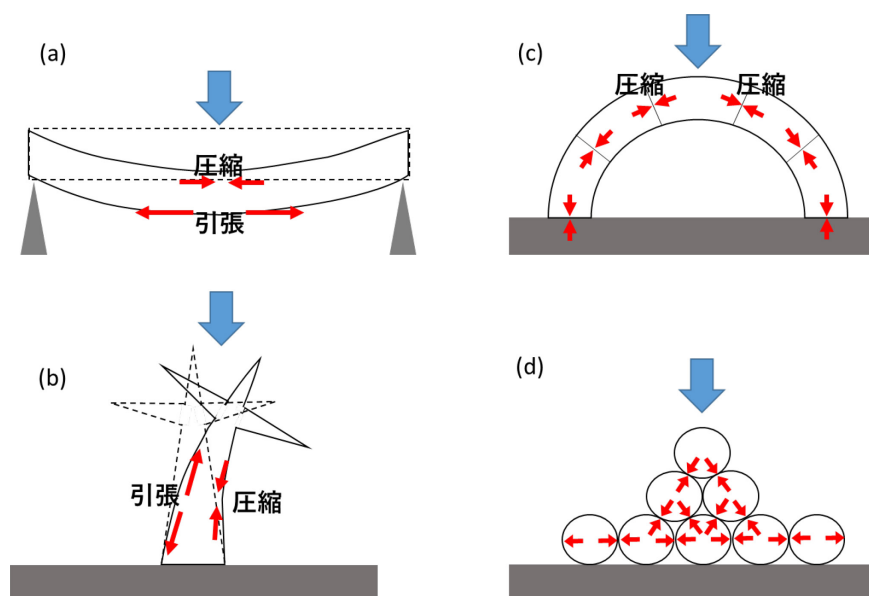


図 2. 構造が及ぼす内部に働く力の違い

ここで、著者らはこれらとは異なる橋梁の形式に注目しました。それが、図2(c)に示したアーチ橋です。これは硬質材料である石などを弓なりに積上げた構造をしており、接着剤や釘などの接続部材を基本的には用いる必要がないことが特徴です。これは、橋の上を渡る人や自動車などからの応力や橋梁自

身の自重による応力が、アーチ部材の内部において圧縮力に変換され両端の支点へ伝達されることによって橋梁の構造が維持されます。つまり、**玉突き衝突によって力の柱ができることにより、斥力だけが橋梁にかかる**のです。これは、橋梁に引張応力や剪断応力が働かないということであり、素材自体の圧縮強度を有効に利用できることで、極めて高い機械的強度を発揮できることになります。しかしながら、このような玉突き衝突をうまく利用するメカニズムを、今回のプレス転写基礎技術開発の中で簡単に利用できるのであろうかという疑問が生じます。これに関しては、著者らは上述したように「水の上を歩ける」という一見魔法のようなダイラタンシー現象の本質を利用するという観点から発想しました。すなわち、粒子を積み上げる工程を巧みに制御する新しいプロセスを考え出そうという発想です(図2(d))。



### 3. 超撥水実現のための構造構築

#### 3.1 サンドブラスト手法を用いた散逸構造形成

サンドブラスト (sandblasting) とは、ショット・ブラストの一種で、表面に砂などの研磨材を照射する加工法のことです。1870 年、船舶用の錆取り用としてアメリカ合衆国のティルマン (B.C.Tilghman) により考案されました。サンドブラストは、元々は硅砂などが多用されており、今日でも使用されていますが、近年のサンドブラストに使われるサンド (研磨材) はアルミナやガラスビーズなどが多く使用されています。ナイロンなどの樹脂系やクルミの殻や桃の種といった植物系もあり、研磨材のバリエーションも多く用途も多様化されています。また、サンドブラストは削る・叩き落とすなどが最も多い処理ですが、近年では、磨くという処理が可能なものもあります。

このように、サンドブラストは削るということが本質としてありますが、一方でその削られたものが堆積するという現象も同時に起こります。**削れ・堆積をうまく活用すると、長周期構造と短周期構造の両者を同時に形成できるのではないかと**の発想に至りました。削れはサンドブラストの本質であるので理解しやすいですが、“堆積”については理解し難いかもしれないため、以下に発想に至った経緯を述べます。

この堆積について砂漠などにみられる風紋という自然現象の解明と関連付けて説明してみます。風紋とは、風の働きによって砂の表面上に形づくられる模様のことです。風による砂粒同士の摩擦および砂粒と風の摩擦によってエネルギーが散逸し、その散逸過程での砂粒の移動速度の差によって構造が形成されることが本質です (図 3)。すなわち、砂粒自体が移動し、その砂粒の移動/堆積によって構造が形成されます。構造形成には、砂の粒径にばらつきがあることが重要であり、小さな砂粒は移動しやすく、大きな砂粒は移動しにくいいため、大きな砂粒が吹き溜まります。この吹き溜まった場所で小さな砂粒は吹き溜まりを登ることができますが、大きな砂粒は登れないため大きな砂粒からなる壁 (リップル) が形成されます (図 4)。この壁は、風の力を受けながら徐々に積み上がるメカニズムのため、風が吹く方向からの力には強い構造となります。この強い構造とは、砂粒が玉突き衝突したときに安定状態となることによって出現しているものです。また、大きな粒子が移動しても次々と粒子は供給されるため、風の方向が一定であり、砂が供給される限り常にその構造は維持されます。

このように風紋では、散逸構造が形成されると同時に、**その吹き溜まり部は、玉突き衝突によって機械的強度が大きい構造が形成されること**になります。ここで、風紋における砂粒の移動と堆積について、サンドブラストの削れと堆積に対応させてみることで、サンドブラストによる以下の概念創出に至りました。

**機械的強度が大きい吹き溜まり部 = ミクロなアーチ橋**

すなわち、この玉突き衝突による散逸構造は**削れによる長周期構造と堆積による短周期構造**といった超撥水に必須な 2 つの構造形成を自動的に行うことが可能と考えました。



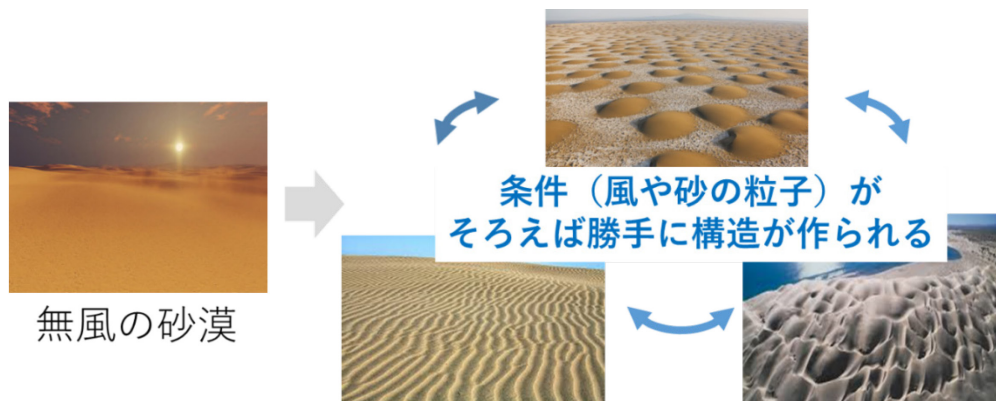


図 3. 風紋の例

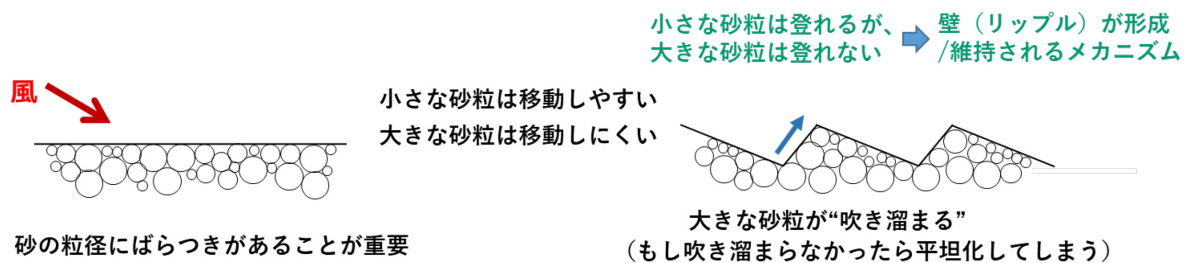


図 4. 風紋形成のメカニズム

### 3.2 サンドブラストの斜め照射による散逸構造形成

上述のように、サンドブラストの本質には材料表面を削る（切削性）ことがあります。この切削性を巧みに利用して、材料表面を仕分けることで良質な硬質粒子を生成させるというアイデアを提案します。まず、サンドブラストにおいて粒子が高速で表面に当たったときに、照射条件によって表面の損傷状態がどのようなになるのかを実験的に調べました。図 5 はステンレス鋼材である SUS304（以下 SUS）の表面に対して、アルミナ粒子を垂直に照射したときと、60 度の角度で照射したときの表面の変形状態を示しました。垂直照射の場合には、表面に窪みができその周囲にリムが形成するという塑性変形が主に起こっています。しかしながら、60 度で照射した場合は、表面がまるで切削したかのごとく削り取られており、削られた塊が飛散する現象が起こっていました。この際、表面が削られることによって生成した粒子は、周囲に飛散し、堆積することになりますが、その粒子にも再びサンドブラスト粒子が衝突します。これを繰り返すことによって大きなものは壊されずに残り、柔らかいものはさらに力を受けて壊れなくなるまで小さなものに碎かれるという現象です（図 6）。つまり、ブラスト条件をうまくコントロールすることによって、材料表面を砕きながら大きさや硬さが異なる粒子を選択的に生成させることができることに著者らは注目しました。さらには、この選択的に生成した粒子は風紋形成のメカニズムに

よって、硬い粒子が壊されずに吹き溜まっていくことになります。この吹き溜まりは玉突き衝突によって形成するので、非常に屈強な構造が自然に形成されると考えられます。

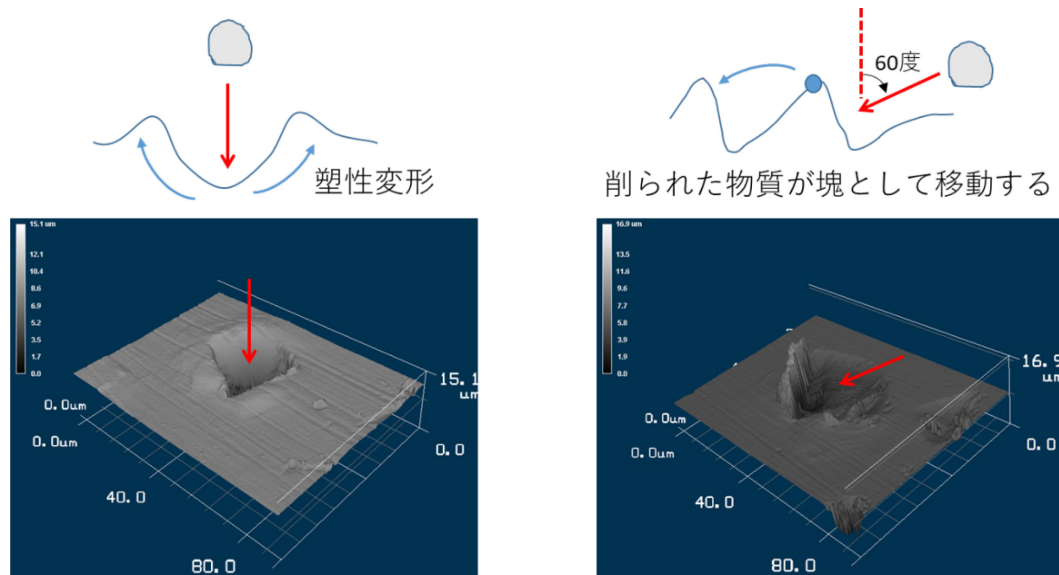


図 5. 照射角度の違いによる表面の様子

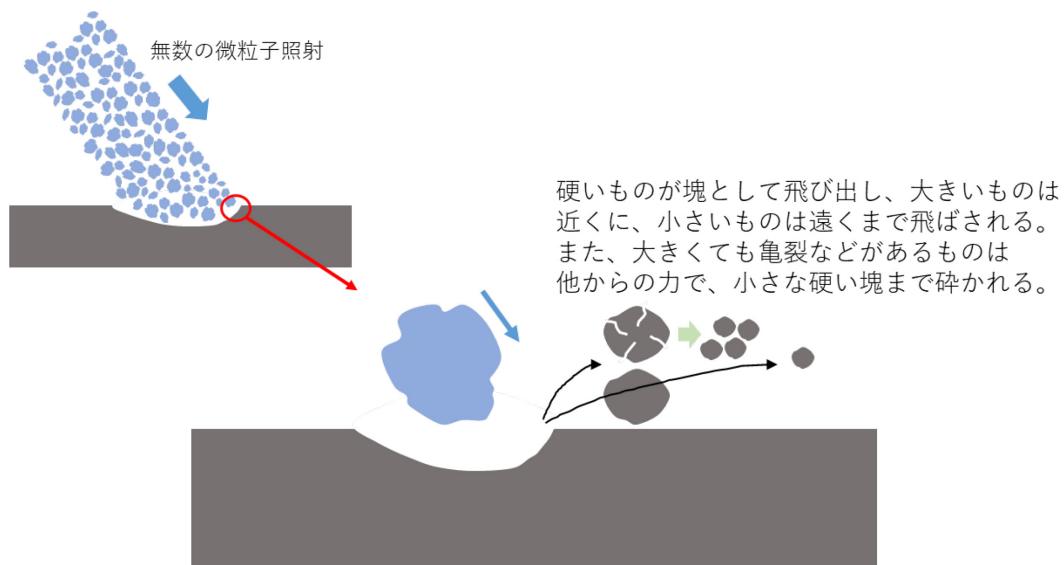


図 6. 照射による塊の生成

### 3.3 長周期・短周期構造の同時形成

サンドブラストを巧みに制御することによって、風紋などの散逸構造形成（長周期構造）、自動生成した硬質粒子の吹き溜まり構造形成（短周期構造）の同時形成ができる可能性について述べてきました。ここで、長周期構造の確立は散逸構造によるリップル形成での実現を試みます。従来研究ではサン

ドブラストによって材料表面にリップルを形成することは報告されていませんが、イオンビームなどの粒子ビームを斜めに照射することによって、リップルが形成することはよく知られているため、サンドブラストによっても条件を最適化することによってリップル形成ができるものと考えました。

サンドブラストの照射粒子としては、平均粒径が  $6.7 \pm 0.6 \mu\text{m}$  のアルミナ粒子を用い、SUS 表面に照射しました。ブラスト条件としては、照射角度と照射圧を変えて実験を行い、SUS 表面の形状変化を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察しました。照射角度は基板に垂直方向を 0 度としました。図 7 にその AFM 像を示します。照射角度が 0 度と 30 度では、照射圧を変えても長周期構造としてのリップル形状は観察されませんでした。照射角度 60 度のときは、照射圧を 0.4 MPa と 0.6 MPa の条件において、長周期構造としてのリップル形状が観察されました。詳しく観察すると、とくに照射角度が 60 度のときには、比較的大きく明瞭なリップル形状 (周期 10~20  $\mu\text{m}$ 、高さ約 1  $\mu\text{m}$ ) が形成していることが分かりました。また、図 8 には、リップル構造が見られた上記の条件 (照射圧 0.6 MPa、照射角度 60 度) で照射した同じサンプルを微分干渉顕微鏡で観察した像であり、明瞭なリップル構造に由来する模様が観察できています。これらのことから、長周期構造としてのリップルを形成させる条件としては、サンドブラスト粒子を斜めから照射することが重要であり、照射圧をある程度大きくして表面を削り取ることによる粒子生成を促進することが重要であることが分かりました。

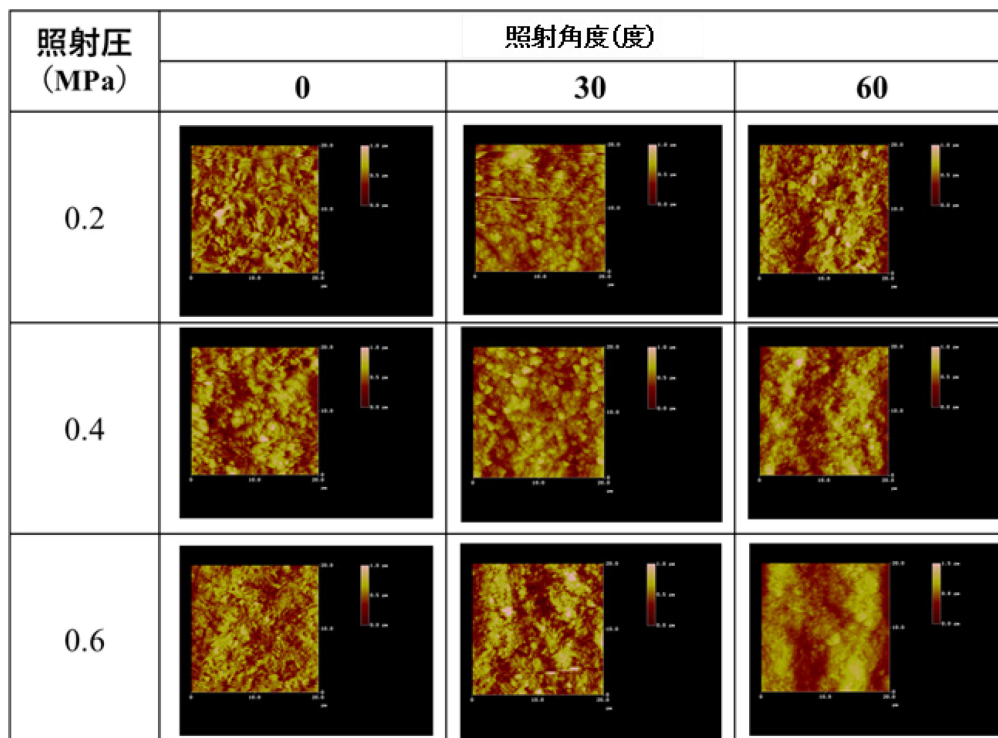


図 7. 表面の AFM 像 (各図の暗部と明部の差は 1  $\mu\text{m}$ )

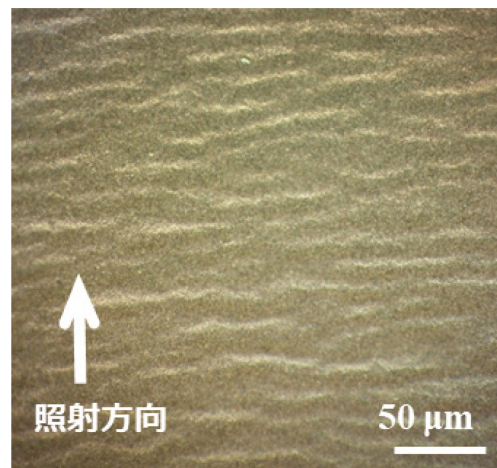


図 8. SUS 表面の微分干渉顕微鏡像（照射角度 60 度、照射圧 0.6 MPa）

次に、大きなリップルが形成した条件（ブラスト粒径  $6.7 \pm 0.6 \mu\text{m}$ 、照射角度 60 度、照射圧 0.6 MPa）で処理した SUS 表面を詳しく観察した結果を図 9 に示します。リップル周期約  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  の凸部をさらに拡大して観察してみると、その凸部は約  $500 \text{ nm}$  の微細な粒子状の塊で形成されていることがわかります。このサブミクロン構造は SUS 表面へのブラスト粒子の衝突によって生成した塊が積み重なって形成されたものと考えられ、サンドブラストの照射条件を適切に制御することによって、SUS 表面に長周期構造と短周期構造が同時に形成できることを示すことができました。



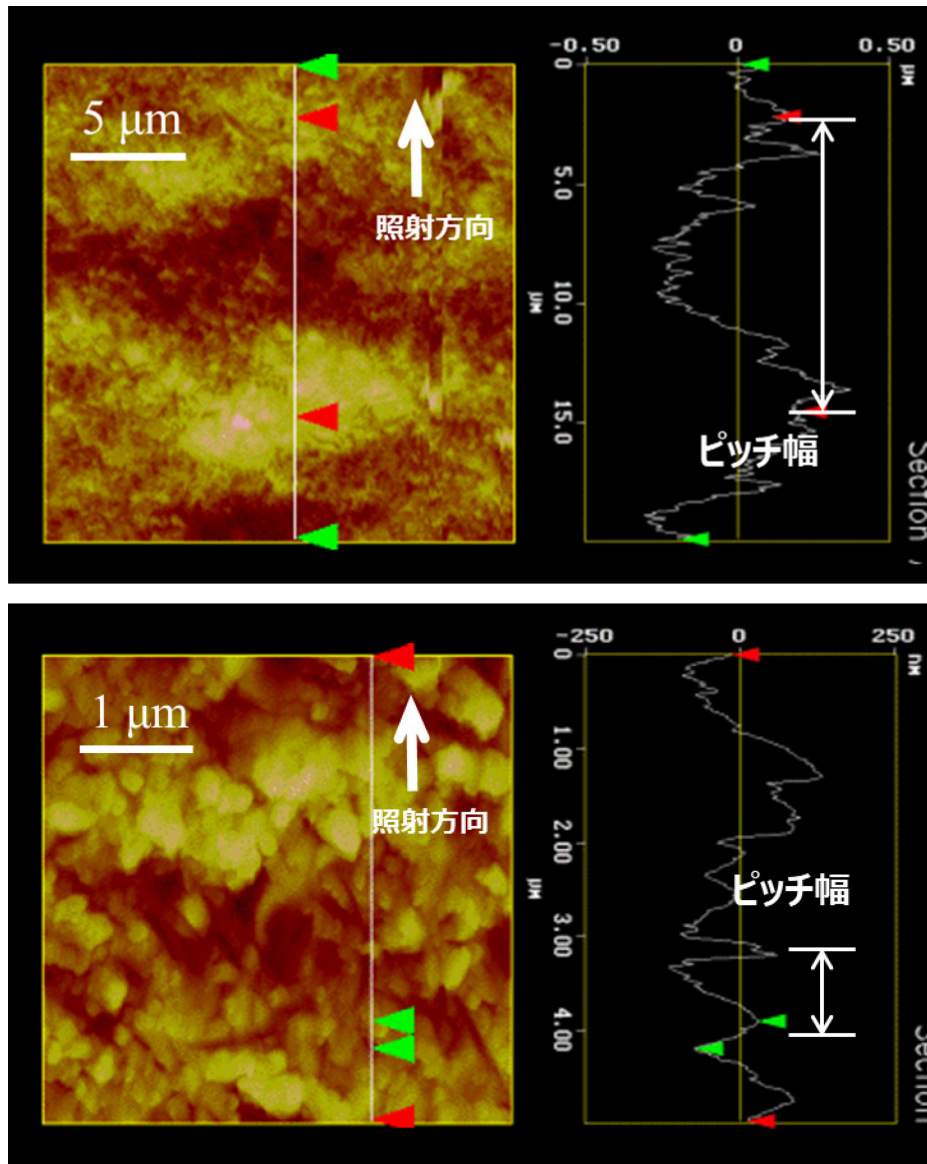


図 9. SUS 表面の AFM 像（照射角度 60 度、照射圧 0.6 MPa）。上段では 10~20  $\mu\text{m}$  ピッチの長周期構造が観測された。さらに拡大した下段では、約 500 nm ピッチの短周期構造が観察された。

### 3.4 リップル形成と接触角(水)との関係

サンドブラストを用いて形成した長周期構造と短周期構造が内包した特殊リップル構造と撥水性の関係について検討しました。前節の図 7 に示した試料について、表面をフッ素系単分子膜で修飾しました。フッ素処理剤にはパーフルオロポリエーテル（PFPE）系コート材 SF-1 を用い、滴下法により塗布し自然乾燥後、官能基と基材との結合を促進させるため 130 度のオーブンで 1 時間熱処理を行います。

した。その後、表面に結合していない SF-1 を溶媒（パートレル XF 三井・ケマーズフロロプロダクツ株式会社）を用いてリンスしました。

表 1. SUS304 に粒径  $6.7\pm0.6\ \mu\text{m}$  のアルミナ粒子を照射した場合のサンドブラスト条件と水との接触角の関係(カッコ内数値は、フッ素系単分子膜を塗布する前の接触角)

照射圧 (MPa)	吹付角度 (度)		
	0	30	60
0.2	147 (19)	148 (17)	148 (36)
0.4	142 (24)	145 (28)	150 (34)
0.6	145 (25)	132 (35)	152 (25)

表 1 に水との接触角を示します。リップル構造が形成された条件の SUS 基板（粒径  $6.7\pm0.6\ \mu\text{m}$ ，照射圧 0.6 MPa，照射角度 60 度）では、接触角は 150 度となり超撥水を実現できました。また、リップル構造が形成されていない条件では、接触角は 150 度に届かず超撥水にはなりませんでした。

以上、リップル形成により長周期構造と短周期構造を適切に制御することができ、超撥水表面を形成することが可能となることを明らかにしました。

### 3.5 超硬ツールへの特殊リップル構造形成

次に、より硬質材料である超硬について、SUS 材と同様な特殊リップル構造が形成可能かについて検討しました。SUS 材では、サンドブラスト粒子にアルミナを用いていましたが、アルミナのビッカース硬度 (Hv) は 1600 程度であり、SUS 材のそれは 200 程度であるので、この硬度の違いによって容易に加工ができていました。しかしながら、超硬ツールの Hv は、アルミナと同程度 (1700 ぐらい) です。したがって、加工が難しいことが予想されることから、超硬の表面の「加工変質層」をうまく活用することを考えました。超硬表面をきれいに研磨するのではなく、超硬母材を作製するときにバインダである Co が少し多めに存在しているものを用いてみました。こうすることによって、この「Co バインダ」がまずリップルなどの微細構造を形成し、その構造がマスクになり、超硬表面に長周期微細構造を形成できるものと考えました。

実際に実験を行った結果を図 10 に示します。サンドブラスト照射条件は、3.4 節で SUS 基板にリップルを形成した条件と同じにしました。図 10 の a) に照射前の SEM 像を、b) に照射後のレーザー顕微鏡像を示します。広範囲にリップル構造（縦筋）が形成されているのがわかり、著者らで考案した「Co バインダマスク法」がうまく機能していることがわかります。



このように、SUS 材だけではなく、超硬材にも特殊リップル構造が形成できることが分かりました。

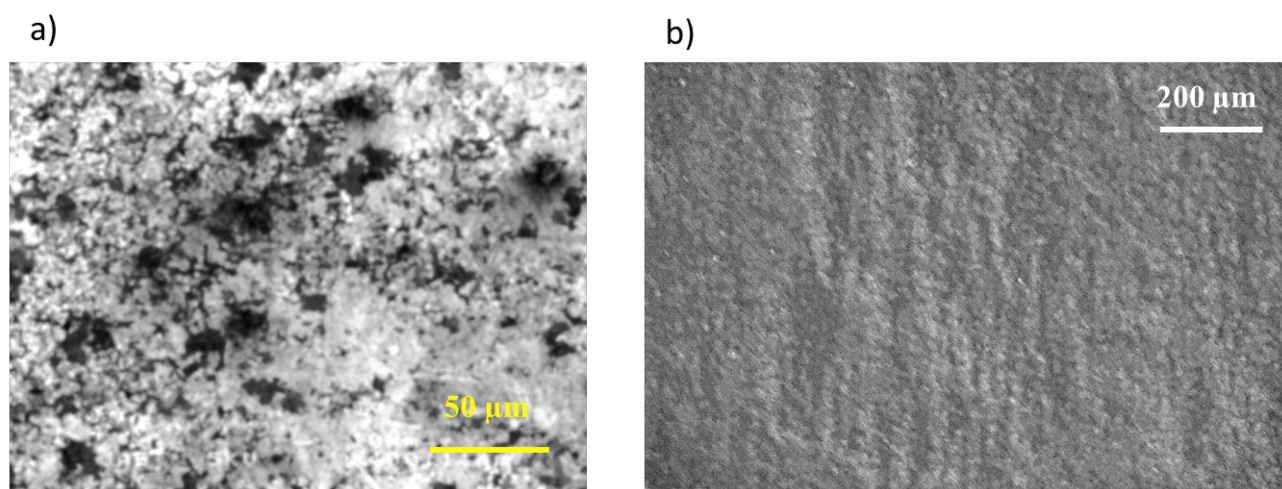


図 10. サンドブラストの前後での超硬表面。 a)ブラスト前の SEM 像、b)ブラスト後のレーザー顕微鏡（高さ像）。

## 4. サンドブラスト処理金型による微細構造転写

前章で作製したリップル構造を形成した SUS 板を、プレス機で銅平板に押しつけ、長周期構造と短周期構造の両方が転写されるのかについて検討しました。図 11 に SUS 板に形成した特殊リップル構造の AFM 像、転写前の銅板の AFM 像、および転写後の銅板の AFM 像を示します。長周期構造が銅板に鮮明にプレスされているのが観察され、また、短周期構造のナノ領域の構造も明瞭に認められます。さらに、この表面自体の水の接触角は約 58 度ですが、フッ素系単分子膜で修飾させると、その接触角は 145 度と超撥水に近い値を実現しました。

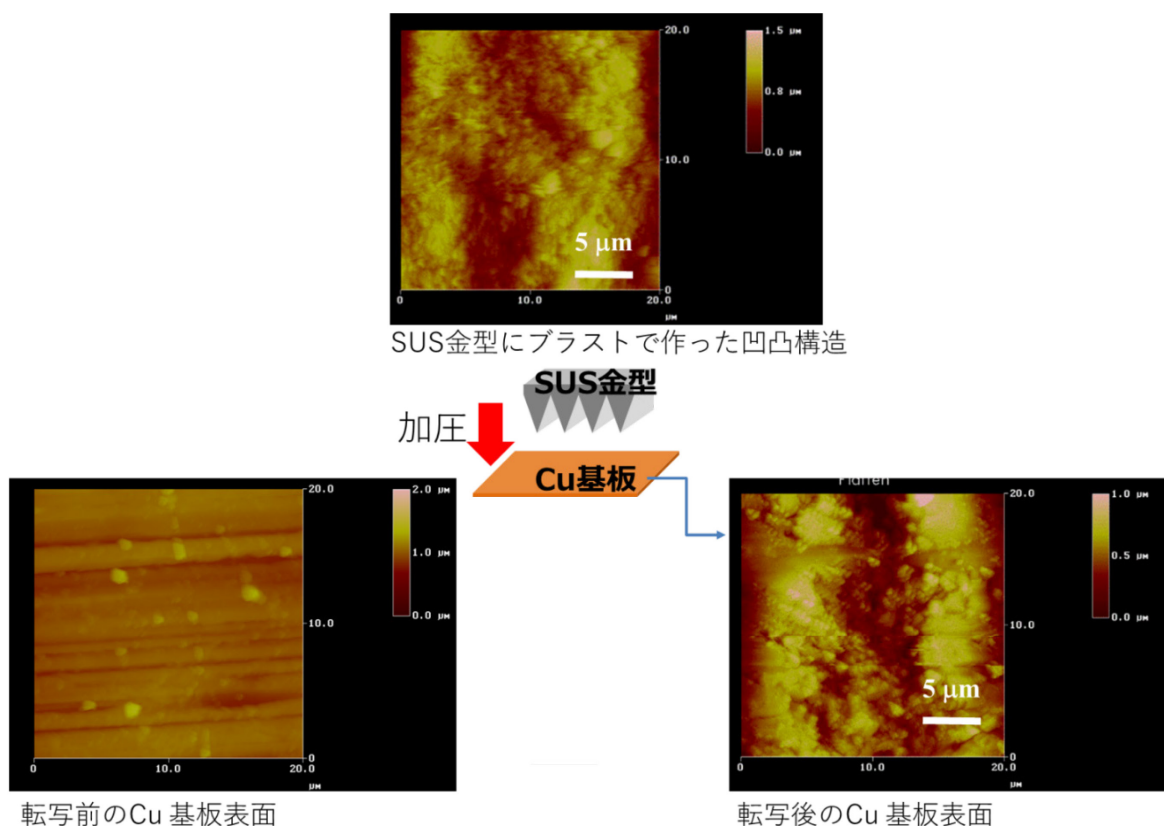


図 11. SUS 金型構造を Cu 基板に転写したサンプルの AFM 像

さらに、実際のプレス工程で金型材料として多く用いられている超硬においても、プレス加工による微細構造の転写が可能かどうか、実験を行いました。3.5 節で示したように、超硬表面に対しても特殊リップル構造が形成できます。その構造を SUS 板に転写した様子を図 12 に示します。図 12 a) は超硬表面、b) は超硬を転写した後の SUS 表面のレーザー顕微鏡像、 c) と d) は a) と b) の AFM 像です。超硬表面のリップル構造と幅 300 nm 高さ 50 nm の凹凸 ( c), d) の白線で囲われている部分) も SUS 表

面に転写されていることがわかります。また、転写した SUS の水の接触角は約 41 度で、フッ素系単分子膜で修飾させると、接触角は 142 度と超撥水に近い値を実現できました。

以上のように、特殊リップル構造の転写は、超硬から SUS に対しても可能であることを実証しました。今後プレス加工における金型表面の微細構造の耐久性の課題について検討していくことで、実用化に向けたプロセス開発を進展させることができると考えています。

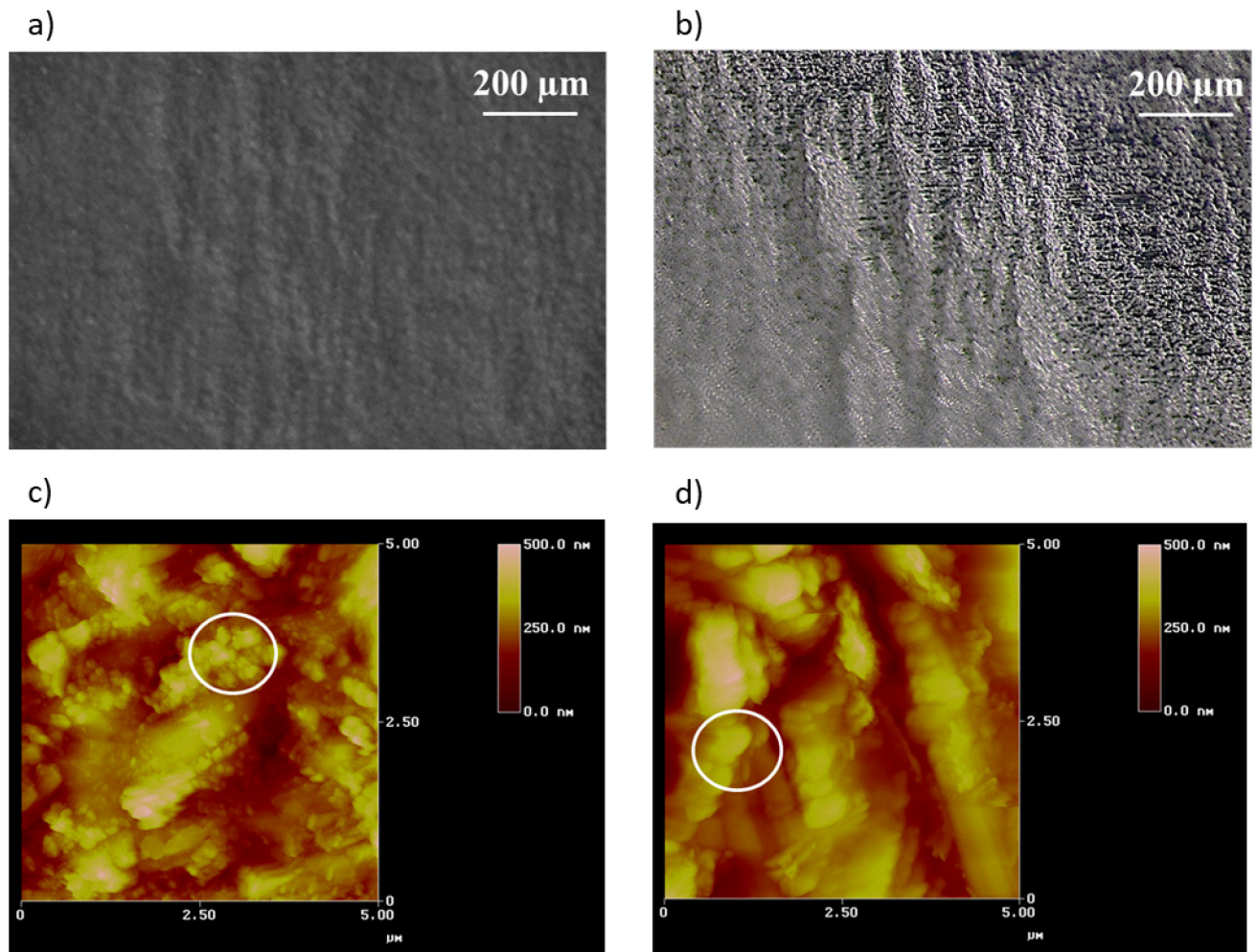


図 12. 超硬表面に作った特殊構造と、それを転写した SUS 表面

a)は超硬表面, b)超硬を転写後の SUS 表面のレーザー顕微鏡像。c), d)は a), b)を拡大した AFM 像。超硬の微細な凹凸まで SUS に転写されている。

## 5. まとめ

本稿では、IoT の進展に伴う差異化技術を目指して、超撥水表面の新しい設計思想の提案とそれを安価に製造可能なプロセス技術開発を提案しました。すなわち、従来技術の問題点として、次の 2 点があることを明らかにしました。

- ・ 積上げ加工では、原子間または粒子同士の結合力を大きくし難いために破壊しやすい
- ・ 除去加工では、微細構造ゆえに微小部分に応力集中してしまうために破壊しやすい

これらの問題点の解決策として、サンドブラスト技術において、これまで着目されていなかった新しい価値の利用を創案しました。すなわち、ブラスト照射によって被加工材表面が削れ、その際に玉突き衝突によってマイクロなアーチ橋ともいえる機械的強度が大きい構造が形成されることを示しました。また、“削れ”による長周期構造と“堆積”による短周期構造という超撥水に必須な 2 つの構造形成を自動的に行うことが可能であることも見出しました。

さらに、この技術を SUS および超硬の金型ツールに適用し、それを金属材料にプレス転写することで、ナノレベルの特殊微細構造転写が行え、超撥水構造を安価に製造可能なことを明らかにしました。今後は、特殊微細構造の耐久性などを明らかにし、ナノプレス技術の実用化に向けた研究を進めていきます。

### 【参考文献】

- 1) T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, and Y. Ueda, *Langmuir* **15**, 4321 (1999).
- 2) A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948).
- 3) S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, and K. Tsujii, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19512 (1996); H. F. Hoefnagels, D. Wu, G. de With, and W. Ming, *Langmuir* **23**, 13158 (2007); W. Ming, D. Wu, R. van Benthem, and G. de With, *Nano Lett.*, **5**, 2298 (2005).
- 4) 矢嶋龍彦, 穂積篤ら, *超親水・超撥水化のメカニズムと品質向上*(情報機構, 東京, 2017).
- 5) 中島伸一郎ら, 電気学会, 誘電・絶縁材料研究会, DEI-15-56, p. 29 (2015); 中島伸一郎ら, 電気学会, 誘電・絶縁材料研究会, DEI-17-65, p. 11 (2017).
- 6) C. M. Goulay et al., *Nature* **445**, 7123 (2007).