超撥水表面

Superhydrophobic Surface

川瀬 徳三

1. はじめに

ぬれ現象は、日常身近で起こっている重要な界面現象であり、学術的な表面科学の分野だけではなく、洗浄・染色・加工など繊維の processing をはじめ、建築資材、化粧品、エレクトロニクス用部材など幅広い産業分野において密接に関わっている。

繊維や高分子フィルムの表面の機能化改質として撥水・撥油加工についても数多くの研究がなされている。固体表面のぬれ性の直観的な指標として液滴の接触角 θ (contact angle) がその測定の簡便性もあり、広く用いられている。一般には、撥水性(疎水性)は水滴の接触角 θ が 90° 以上の場合をさすが、最近では、 θ が 110° から 150° を高撥水性、さらに 150° 以上になると超撥水性(superhydrophobic)と呼ぶようになってきた¹⁾。超撥水性は、話題となった水着開発との関連も深くエレクトロニクスやエネルギーデバイスなどでも注目されているなど、ぬれの分野での最近の Topic である。本稿では、その原理を簡単に解説するとともに、最近の研究の進歩を紹介する。

2. 表面状態によるぬれの違いの理論

ぬれ(wetting)は、固体表面で最初に接している気体が液体と置き換わる現象であり、ぬれが進行する過程では、固/気界面が消失して新たに固/液界面が作られ自由エネルギーの変化をともしなうため、ぬれにともなう自由エネルギー変化(ΔG)がぬれの尺度になる。固体表面のぬれは、表面の(i)化学的性質と(ii)表面状態(化学的均質性と幾何学的な表面の凹凸構造)の2つで決定される。(ii)について、固体表面を分類すると図1のようにまとめられる。

2.1 理想固体表面(平滑かつ均質)

(i)の化学的性質は表面を形成する物質が示す本来のぬれ性である。したがって、(ii)の要因を排除した平滑で化

図1 固体表面の分類

学的に均質で連続した表面(理想固体表面)を考えなければならない。

この場合、表面上に置かれた小さな液滴が平衡状態に達したとき、図2のように気体、液体、固体の三相の境界線において(1)式の関係(Youngの式)が成り立つ。

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_l \cos\theta \quad (\text{または} \quad \gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta) \quad (1)$$

ここに、 γ_s は液体の蒸気を吸着した固体の表面張力(表面自由エネルギー)、 γ_{sl} は固体と液体の界面張力(界面自由エネルギー)、 γ_l は液体の表面張力、 θ は接触角である。

別の見方をすれば、ぬれは液体と固体の付着により固液界面が生成することであり、このときの変化を熱力学的に表すと次式(Dupreの式)が成立する。ここで W_A は付着仕事と呼ばれ、付着にともなう単位面積あたりの Gibbs

図2 固体表面上の液滴(理想固体表面)

TOKUZO KAWASE
京都工芸繊維大学大学院
工芸科学研究科物質工学部門 教授
〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1
Tel: 075-724-7515
E-mail: kawase@chem.kit.ac.jp
〈専門〉有機合成化学・界面化学

自由エネルギー変化に相当する。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - W_A \quad (2)$$

(1)式と(2)式をあわせて Young-Dupre の式と呼ばれる(3)式となる。

$$W_A = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (3)$$

Girifalco と Good は、この付着仕事 W_A をそれぞれの相における分子の凝集エネルギー ($2\gamma_S$ および $2\gamma_L$) の幾何平均で与えられると仮定し、補正係数 Φ を加えた(4)式を導いている²⁾。 Φ は多くの場合 1 に近い。

$$\cos\theta = 2\Phi \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}} - 1 \quad (4)$$

(4)式の γ_S を求める必要があるが、撥水を考えた場合、Owens³⁾らの取り扱いで十分と考えられる。

Nishino らは、 $C_{20}F_{42}$ をエピタキシャル成長させて $-CF_3$ 末端基が最密充填した表面を作成し、接触角測定から表面エネルギー γ_S として 6.7mJ/m^2 を算出している⁴⁾。この値が現在報告されている最も低い表面エネルギーであり、 Φ を 1 とし、水の $\gamma_L (72.8\text{mJ/m}^2)$ を(4)式に代入すると接触角は 115° となり(実測値は 119°)、これが平滑で均質な固体表面において表面エネルギーを低下させることで到達できる計算上の限界値ということになる。したがって、超撥水性といわれる 150° 以上の接触角は表面を形成する物質の化学的性質だけでは到達できない。以下で述べる表面構造とぬれの関係が重要になってくる。

2.2 実在する表面

実在する固体表面には図 1 に挙げたような不均一性や様々な粗さなどが存在する。まず、化学的に不均質な面(ヘテロ面)から解説する。

(a) ヘテロ面

表面に 2 種の物質がある微細複合構造において、2 種の物質が連続面を形成しているものはヘテロ面と呼ばれる。この時、表面は平滑であるとして、観測される接触角 Φ (見かけの接触角) は次の(7)式で表される。この式を Cassie 式と呼ぶ⁵⁾。

$$\cos\Phi = A_1\cos\theta_1 + A_2\cos\theta_2 \quad (7)$$

ここで、 θ_1 と θ_2 は物質 1 と物質 2 の真の接触角を表し、 A_1 と A_2 は物質 1 と物質 2 が占める表面面積の割合である。なお、ヘテロ面では $A_1 + A_2 = 1$ とする。

(7)式を用いると、繊維や高分子の撥水加工を施した表面における撥水加工剤(含フッ素化合物など)の被覆率などを見積もることが可能になる。一例として、著者らのセミフルオロアルキル基を二鎖型で導入したアクリルポリマーを添加した PMMA フィルムの単分子膜型改質を検討した成果を紹介する⁶⁾。

含フッ素ポリマーの表面移行は良く知られているが、こ

図 3 セミフルオロアルキル基を二鎖型で導入したアクリルポリマー

のポリマーはセミフルオロアルキル基を二鎖型で有することから、キャスト時に表面に移行しやすくかなり強固な単分子膜を形成する。添加したポリマーがすべて単分子膜を形成するとして算出した理論最小量を添加した PMMA フィルムに対し、接触角測定を行なったところ、水で 104° 、デカンで 50° であった。ポリマー自体が示す接触角は、水で 111° 、デカンで 64° である。これらの値を(7)式に代入して添加ポリマーによる表面被覆率を求めると、水に対しては 0.84、デカンに対しては 0.60 という結論を得た。単分子膜型で撥水・撥油が発現されていると同時に二鎖のセミフルオロアルキル基が $\sim 45^\circ$ 程度傾斜して表面で配向していることが示された。

図 4 PMMA 表面における二鎖型で導入されたセミフルオロアルキル基の配向状態

(b) 粗面 (Wenzel 条件)

固体表面が均一な化学物質でできていても、表面に液滴よりも小さなスケールの凹凸がある場合、見かけの接触角 Φ は理想表面での接触角 θ (真の接触角) とは異なってくる。この凹凸のスケールによって、粗面と複合面の大きく 2 つの表面形態に分けて考える必要がある。

図 5 粗面上の液滴 (Wenzel 状態)

凹凸のスケールを次式の粗度 (roughness factor, r) で定義するとする。

$$r = \text{見かけの界面面積} / \text{真の界面面積} \quad (5)$$

r がそれほど大きくないとき、表面はうねりのような面からざらついた面の形態をしていることになる。このとき、Wenzel は界面自由エネルギー変化を考慮して、次式によりぬれが記述できることを示した⁷⁾。これを Wenzel 式と呼び、この式が成立する液滴と固体表面との界面が完全に連続している粗面状態を Wenzel 状態という。

$$\cos\Phi = r\cos\theta \quad (6)$$

ここで、 $\sqrt{}$ ：みかけの接触角(実測される接触角)、 θ ：真の接触角(平滑面での接触角)である。粗面では必ず $r>1$ であるから、 $\theta>90^\circ$ の時 $\Phi>\theta$ となり、逆に $\theta<90^\circ$ の時は $\Phi<\theta$ となる。

Wenzel の式をもとに、先にあげた $-\text{CF}_3$ 基の最密充填した粗面を形成したとすると、見掛けの接触角を 150° にするには $r>2$ とすればよいことになる。しかし、例えば $r=2$ となる正三角形が連続した表面を考えると、フッ素化合物と水との接触角は $\sim 120^\circ$ であることから、Wenzel 状態(固液界面の連続性)を形成することは困難となる。このような場合、次の Cassie 状態(複合面)としての取り扱いが必要となる。

(c) 複合面

粗面の粗度を大きくしていくと、凹部の奥にまで液体が滲入していらず、連続した固液界面条件から気体(空気)液体界面が混じりあった複合面を考えなければならない。

図6 複合面のぬれ(概念図)

先のヘテロ面で成立する Cassie 式が複合面にも当てはめることができる。しかし、複合面は固液界面に気液界面が噛み込まれているため、(7)式の θ_2 に 180° を代入した(8)式となる。

$$\cos\Phi = A_1\cos\theta_1 - A_2 \quad (8)$$

Cassie と Baxter が図7のような平行円筒モデルを用いて、複合面における大きなみかけの接触角によるぬれにくさを解明した重要な式である^{5,8)}。実際に、Cassie らはパラフィンワックスで被覆した銅線を等間隔で平行に張った試料を用いて接触角測定を行い、みかけの前進接触角 Φ_A は θ_A と、後退接触角 Φ_R は θ_R との間で(8)式が成立することを計算値と実測値との一致から明らかにしている。この式は Cassie-Baxter 式と呼ばれる(Cassie 式と呼ぶ本もあるが正確には区別すべきである)。なお、自明ではある

図7 Cassie と Baxter による平行円筒モデル

が $A_1+A_2>1$ である。

フィルムやフィラメントが連続した面を形成しているのとは異なり、布(織物)は『織物組織』と言う独特の立体構造をもっている。織物は連続した粗面ではなく、たて糸・よこ糸による織り構造では空気部分が存在する不連続面(複合面)を形成している。これを単純な粗面としてとらえる Wenzel の考え方では、 $\theta<90^\circ$ の繊維ではますますぬれ易くなるはずである。しかし、ナイロンやポリエステル単繊維が示す接触角 θ は 90° 以下であるにもかかわらず、織物上に水滴を置いた時、水は織物中に浸み込むこと無くドロップ状(見かけの接触角 $\Phi>90^\circ$)でとどまっている。

川瀬は、たて糸・よこ糸による“織り”構造を正確に考慮した平織りモデル(図8)を考え、より定量的な検討を行っている⁹⁾。この平織りモデルでは、糸を円筒に近似し、糸の半径、表面間の距離および液体の前進接触角をそれぞれ r , $2d$, θ_A として、液体と接している繊維および空気の面積率 A_1 および A_2 を理論計算し、みかけの接触角 ϕ を算出した。さらに、最も単純な平織り織物で毛管吸収を考慮する必要のないナイロンおよびポリエステルのモノフィラメントメッシュスクリーンを選び、パラフィンで表面を一様に被覆して水のみかけの接触角を測定した。

図8 立体構造を考慮した平織モデル

ワックス表面における水の前進接触角 $\theta_A=110^\circ$ を用いて Φ_A を計算した結果、図9に示すように、簡単な平行円筒モデル(Cassie-Baxter モデル)よりも平織りモデルの方が種々の $r/(r+d)$ での実測値を満足している。また、興味

深いのは見掛けの接触角が $\sim 150^\circ$ の超撥水領域に近いメッシュスクリーンもある。ただし、計算上で超撥水が予測される織構造は、糸間隙が液滴サイズとほぼ同等にまで開いている必要があり、織構造だけでの超撥水は現実的には難しいと思われる。

図9 ワックスで被覆したメッシュスクリーン上の水の見かけ接触角の実測値と2つのモデル計算値の比較 ($\theta_A=110^\circ$ として)

また、前進接触角 θ_A が 90° より小さいナイロン (60°)、ポリエステル (75°) の場合にも、水のみかけの平衡接触角 Φ は全て $110^\circ \sim 120^\circ$ の値をとる現象を、Cassie-Baxter 式を適用して説明できることを液滴のジャンプ現象をもとに明らかにしている¹⁰⁾。

一方、Johnson と Dettre は、上の例のような固体表面が完全に不連続な複合面ではなく、モデル表面として正弦曲線を持つ表面を仮定して、粗さの増大にともなう接触角の変化を Cassie-Baxter 式を適用して理論的にシミュレーションし、表面上の液体との界面にある粗さ以上で空気を噛み込み始め、Wenzel 式で記述される領域から Cassie-Baxter 式で記述される領域へと変化することを示している¹¹⁾。彼らの結果では、真の接触角が 120° のときこのようなモデル表面では、表面積比(粗度)が2で超撥水状態になることが予測されている。

最近、Nosonovsky らは、こうした Wenzel 領域から Cassie-Baxter 領域へと変化する様子をマイクロパターン形成した超疎水性ケイ素表面の水滴によるぬれを調べ、Cassie-Wenzel 転移はナノスケールでの過程を含むとしている¹²⁾。少し変わったところでは、固液界面に「ファジー界面」の概念を導入することで、Young 式、Wenzel 式、

図10 Johnson & Dettre のモデル表面

Cassie-Baxter 式などの挙動を解釈できるというのもある¹³⁾。

(d) フラクタル表面

固体表面が持つ平滑表面との表面積比を大きくすることは、超撥水性を考える上で不可欠である。Dettre らの正弦曲線表面をさらに進めると、規則性を持った実表面積を増大させる一つの理想的な表面がある。フラクタルと呼ばれる構造をもつ表面である。フラクタル構造においては、大きな凸凹の中に小さな凸凹があり、その小さな凸凹の中に更に小さな凸凹がある……といった具合に、凸凹構造を入れ子にすることで、非常に大きな表面積を可能となる。

フラクタルとは、マンデルブローによって名づけられた自己相似性を持ち、非整数次元を持つ図形の総称である¹⁴⁾。図に示すコッホ曲線は典型的なフラクタル図形の一つであり、長さは無限大となる。

図11 フラクタル図形の例(コッホ曲線)
 $D=\log 4 / \log 3=1.262 \cdots$

フラクタル図形では、自分自身を $1/a$ に縮小した図形 b 個で構成されるとき、その図形の相似性次元 D (フラクタル次元) は $\log b / \log a$ で与えられる。コッホ曲線の次元は $\log 4 / \log 3=1.26$ である。

表面形状の次元が $2 < D < 3$ で特徴づけられる凸凹表面がフラクタル表であり、理想的なフラクタル表面の表面積は無限大である。しかし、自然界の近似的なフラクタル表面や人工的な表面には、自己相似性が成り立つ範囲に上限(スケールを L とする)と下限(l)があり、表面積増倍因子 r (粗度に該当) は式(9)で表される。

$$r = \left(\frac{L}{l} \right)^{D-2} \quad (9)$$

この r を Wenzel 式に代入すると見かけの接触角 Φ が見積もれることになる。

しかし、フラクタル表面ではこの増倍因子 r が大きくなるため Wenzel 式をそのまま適用することができないことが多い。やはり凹部の奥にまで液体が滲入していかず、空気相が存在する Cassie 状態にあるためである。

詳細は文献を参照されたいが、辻井らは、フラクタル表面におけるぬれの理論的解釈として次式を提出している¹⁵⁾。

$$\cos \Phi = \left[\frac{\min_y \{ \gamma_{SV} r (1-y) + \gamma_{SL} r y + \gamma_{LV} S_{LV}(y) \} - \min_x \{ \gamma_{SV} r x + \gamma_{SL} r (1-x) + \gamma_{LV} S_{LV}(x) \}}{\gamma_{LV}} \right] \quad (10)$$

ここで、 r は(9)式で定義される表面積増倍因子、 γ_{ij} は ij

界面の界面自由エネルギー、 x は固液界面 (SL) のうち吸着した気相が覆っている面積の割合、 y は気固界面のうち吸着した液相が覆っている面積の割合、SLV は単位粗視化面積あたりの液滴と吸着した気相との界面面積 (または気相と吸着した液層との界面面積) である。min は x あるいは y に関して極小化を行なうことを意味している。

SLV に三次多項式を近似させて、フラクタル表面における $\cos\Phi$ vs $\cos\theta$ の関係を概略的に表したのが図である。なお、この図はフラクタル表面に上から平板を当てたときに接触する面積割合 (接触率) を 0.5 以下として求められている。

図12 理論より予測される粗面における接触角

辻井らはアルキルケテンダイマーが 174° という水の接触角を示すことを発見し、この表面が $D=2.29$ というフラクタル次元を持つことによることを報告している¹⁶⁾。また、陽極酸化したアルミニウム表面をセミフルオロアルキルリン酸モノエステルで処理し、フラクタル次元 $D=2.16$ の超撥水・超撥油性の表面を作成している¹⁷⁾。

図13 辻井らによるフラクタル表面のSEM像
(a)アルキルケテンダイマー表面
(b)フッ素系リン酸エステル処理した陽極酸化アルミニウム表面

3. 超撥水表面

超撥水に関する基礎研究の歴史は古く、1950年代から行なわれてきたが、1990年代後半になって非常に盛んになった。2.1に述べたように、最低自由エネルギーである $-\text{CF}_3$ 最密充填表面でもその化学的性質だけでは超撥水は不可能である。したがって、化学的性質に加え表面粗さを付与して撥水性を相乗的に増大させることが必要となる。自然界には、蓮の葉やアメンボウの脚のように幾重もの凸凹が繰り返され重なりをした複雑な構造をしたものが多い。なかでも植物の葉のトポロジーと撥水性の関係についての研究は多く、最近では擬似フラクタル性と超撥水性との関連が注目されている¹⁸⁾。

表面粗さの付与方法としては、(1)ケテンダイマーのようなワックスの表面凝固、(2)シリカ粒子・PTFE粒子・ガラスビーズなどのフィラーや昇華性材料のコーティング剤への添加、(3)切削・研磨やエッチング処理、印刷やモールドイングといった物理的処理、(4)フッ素系粒子共存下でのメッキ、(5)表面プラズマ重合、CVD、(6)自己組織化の利用などが多く報告されている。低自由エネルギー化は、ほとんどの研究でフルオロアルキルシランなどのフッ素系化合物が用いられている。最近の報告例をいくつか紹介する。

Sheen らは¹⁹⁾、Scheme 1 に挙げた TEOS からゾルゲル法で作成したのち表面を含フッ素シランカップリング剤で処理したシリカナノ粒子 (平均粒径 165nm) をスピコーティングによりガラス基板上に形成した改質膜は、図14に示すようなナノ粒子の凝集による擬似フラクタル構造を形成しており、水、ヨウ化メチレン、大豆油、ディー

Scheme 1 Sheen らの表面フッ素化したナノシリカ粒子の作成

図14 Sheen らによるシリカナノ粒子をスピコーティングしたガラス表面

ゼル油およびキシレンの接触角がそれぞれ 167.5° (転落角は 3° 以下)、158.6°、146.6°、140.4° および 140.5° の超撥水性のみならず非常に大きな撥油性を達成できることを示している。

Ming らは²⁰⁾、フラクタル構造をさらに意識して、Scheme 2 に示すようにエポキシ-アミン反応を利用してサブミクロンオーダーのコア粒子(エポキシ基)表面に数十 nm のシェル粒子(アミノ基)を結合させる 2 段粒子(dual-scale 構造あるいは raspberry-like 粒子と呼んでいる)を作成し、これをエポキシ変性したポリジメチルシロキサン(PDMS)にグラフトさせた形の改質ポリマーを開発している。

Scheme 2 Ming らの raspberry-like 粒子によるポリマー改質

PDMS 単独では水の接触角が 107° であったものが、この raspberry-like 粒子をつけた表面は 165° (転落角は 3° 以下)となることを明らかにしている。さらに最近、2 段粒子を先に作成するのではなく、まずコアとなるエポキシ変性したシリカ粒子を並べたフィルムを通常の方法で作成し、ここにアミノ基変性シリカナノ粒子を結合させて raspberry-like 構造を達成している²¹⁾。彼らはこれを layer-by-layer 法と称している。最終的にフッ素系シラン処理した表面は、水の接触角が 156° と従来の dual-scale 構造と

図15 Ming らの raspberry-like 表面(layer-by-layer 法)
(a)側面からみた SEM 像、(b)上から見た SEM 像

比べても引けをとらない結果を明らかにしている。さらに、サフラワー油に対して 132°、ヘキサデカンに対し 125° と超撥油ではないものかなりの結果を与えている。

彼らはまた、この raspberry-like 構造による粗面化を Scheme 3 に示すようにセルロース繊維にも展開しており、繊維の糸構造(密度や撚りに依存)や織構造による 1 段目の粗面化+シリカマイクロ粒子形成による 2 段目の粗面化+シリカナノ粒子の静電的吸着による 3 段目の粗面化という triple-scale 構造を開発しており、水で 152°、ヘキサデカンで 137° の接触角を達成している²²⁾。

Scheme 3 セルロース表面の Triple-scale 構造導入

図16 Ming による triple-scale 構造のセルロース表面

同様な例として、高分子フィルムに Wenzel モードの粗面化とナノレベルのコロイダルシリカコーティングを組み合わせた 2 段の粗面化が Nakajima らによって考案されており、超撥水性と光の輝度を向上させる性能を持つポリマーフィルムが作成されている²³⁾。

図17 中島によるフィルム表面

Youngblood らは、2 軸延伸ポリプロピレン(PP)を Ar/PTFE プラズマで処理することで、PP 表面のアブレーション(粗面化)と PTFE から生じたフルオロカーボンプラズマによる表面フッ素化が進行し、水の前進および後退接触角がそれぞれ 172° と 169° の表面にまで改質できることを報告している²⁴⁾。このとき、図 18 に示すように表面の topology および粗面度はプラズマ処理時間に大きく依存している。

図18 Ar/PTFE プラズマで処理した PP 表面の Topology に及ぼす処理時間の影響

周らは、フッ素樹脂素材の表面を市販の網や金網をテンプレートとして用いた、非常に簡単な成型プロセスによる超撥水性および超撥油性の表面作成法を開発している²⁵⁾。

彼らはまた、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 1 日保つことにより、基板の表面にブルーサイト型水酸化コバルト(BCH)の薄膜を析出させた。図 20 から分かるように、析出した BCH はナノサイズのピン構造をしている。この基板をラウリン酸ナトリウムで処理し、水の接触角が 178° という超超撥水表面と

図19 周による金網で熱転写したフッ素樹脂表面のマイクロ模様と水の表面接触角

もいえる表面を得ている²⁶⁾。この場合の超撥水性は、フラクタル構造によるのではなく、Cassie-Baxter 式における固液界面の面積率 A_1 を極端に小さく(この例では 1000 分の 1 以下)することにより実現されている。この方法は繊維に適用するのは難しいと思われるが、デバイス開発には有用であろう。

図20 細野らが開発した BCH-ラウリン酸ナノピン膜表面

CVD による超撥水の例として、Wu らはガラスや PMMA 板をマイクロ波プラズマによるトリメチルメトキシシランの CVD を行い、ナノスケールの透明で超撥水性のコーティング薄膜に成功している²⁷⁾。

Tsujii らは、すでに紹介したフラクタル表面以外に、ITO ガラス上に電解酸化重合により作成したポリアルキルピロロール膜についても水の接触角が 154° と超撥水になることを報告している²⁸⁾。さらにこれをフルオロアルキルシランコーティングをした膜やポリフルオロアルキルピロロールの酸化重合膜は高い撥油性を示すことも明らかにしている²⁹⁾。

4. おわりに

ぬれ現象の Topic として超撥水について理論面も含め最近の研究例を紹介してきた。紹介したのはほんの一部であり、この分野の研究報告はますます増えていくと思われる。特に、ここではあまり触れなかったが、接触角には静的接触角だけでなく前進および後退接触角(共に動的)がありヒステリシスの問題もある。また、実的な面からは転落角が重要とされる。撥水では、水に対しては 5° 以下の転落角がかなりの例で達成されているが、もう一つの撥油において、転落角は 10~20° という例が多くまだまだ検討が必要である。

参考文献

- 1) A. W. Adamson; *Physical Chemistry of Surface*, 5th ed.

- (John Wiley & Sons, New York) Ch. X (1990).
- 2) J. Girifalco, R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61**, 900 (1957).
 - 3) D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1725 (1969).
 - 4) T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, *Langmuir*, **15**, 4321 (1999).
 - 5) A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948).
 - 6) T. Kawase, S. Ohshita, C. Yoshimatu, T. Oida; *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Vol. 6 (Koninklijke Brill NV, Leiden) p.173 (2009).
 - 7) R. N. Wenzel, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1466 (1949).
 - 8) A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944); S. Baxter, A. B. D. Cassie, *J. Text. Inst.*, **36**, T67 (1945).
 - 9) T. Kawase, T. Fujii, M. Minagawa, *Textile Res. J.*, **57**, 185 (1987).
 - 10) T. Kawase, T. Fujii, M. Minagawa, *Textile Res. J.*, **57**, 686 (1987).
 - 11) R. E. Johnson Jr., R. H. Dettre, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 112 (1963).
 - 12) M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Langmuir*, **24**, 1525 (2008).
 - 13) P. Letellier, A. Mayaffre, M. Turmine, *J. Colloid Interface Sci.*, **314**, 604 (2007).
 - 14) 例えば、高安秀樹、“フラクタル”、朝倉書店 (1986).
 - 15) 辻井薫、表面、**35**, 629 (1997)；恩田智彦、日本物理学会誌、**53**, 107 (1998)；辻井薫、“超親水・超撥水技術”、技術情報協会編 (2000).
 - 16) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir*, **12**, 2125 (1996)；S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19512 (1996).
 - 17) K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, S. Shibuichi, *Angew. Chem. International Ed., English*, **36**, 1011 (1997).
 - 18) W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1 (1997).
 - 19) Y. Sheen, Y. Huang, C. Liao, H. Chou, F. Chang, *J. Polym. Sci. : Par B : Polym. Phys.*, **46**, 1984 (2008).
 - 20) W. Ming, D. Wu, R. van Benthem, G. de With, *Nano Lett.*, **5**, 2298 (2005).
 - 21) W. Ming, M. Tian, R. D. van de Grampel, F. Melis, X. Jia, J. Loos, R. van der Linde, *Macromolecules*, **35**, 6920 (2002)；W. Ming, B. Leng, R. Hoefnagels, D. Wu, G. de With, Z. Shao; *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Vol. 6 (Koninklijke Brill NV, Leiden) (2009).
 - 22) H. F. Hoefnagels, D. Wu, G. de With, W. Ming, *Langmuir*, **23**, 13158 (2007).
 - 23) M. Sasaki, N. Kieda, K. Katayama, K. Takeda, A. Nakajima, *J. Mater. Sci.*, **39**, 3717 (2004).
 - 24) J. P. Youngblood, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **32**, 6800 (1999).
 - 25) 周豪慎、産総研 TODAY, **2008-10**, 22 (2008).
 - 26) E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13458 (2005).
 - 27) Y. Wu, H. Sugihara, Y. Inoue, O. Takai, *Chem. Vap. Deposition*, **8**, 47 (2002).
 - 28) H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama, K. Tsujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3453-3456 (2005)；K. Kurogi, H. Yan, H. Mayama, K. Tsujii, *J. Colloid Interface Sci.*, **312**, 156-163 (2007).
 - 29) H. Yan, K. Kurogi, K. Tsujii, *Colloids Surfaces A*, **292**, 27 (2007)；辻井 薫、黒木一誠、門出健次、特願 2007-22552.