液体の滑落性に着目した撥液処理の開発動向

穂積 篤^a, 佐藤 知哉^a, Liming Wang^a, 浦田 千尋^a, Matt W. England^a

^a(国研)産業技術総合研究所 構造材料研究部門(〒463-8560 愛知県名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98)

Current Research Trends in Liquid-Repellent Treatments Focused on the Improvement of Sliding Properties

Atsushi HOZUMI^a, Tomoya SATO^a, Liming WANG^a, Chihiro URATA^a and Matt W. ENGLAND^a

^aStructural Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
(2266-98, Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi, Aichi 463-8560)

Keywords : Liquid-Repellent, Dynamic Contact Angle, Tilt/Sliding Angle, Contact Angle Hysteresis, Biomimetics

1. はじめに

生物は数億年にわたる進化の過程において、その表面構造を最適化することにより、過酷な自然環境、生存競争を生き抜くために必要不可欠な特異機能を獲得してきた。例えば、蓮の葉の超撥水性・セルフクリーニング機能¹⁾、アメンボの水面を歩く能力²⁾、砂漠に生息するゴミムシダマシの水収集機能³⁾、魚の鱗やカタツムリの殻の防汚機能^{4)~5)}、食虫植物内壁の高滑落性⁶⁾、トビムシ体表の耐圧性撥液機能⁷⁾などが挙げられる。これらの優れた表面機能の発現には、表面に存在する数百 nm ~ 数 μm の「サブセルラー・サイズ」の特異な階層構造と素材固有の表面エネルギーに由来する濡れ性が重要な役割を果たしている。生物は生息する環境に最も適した微細構造を、地球上にふんだんに存在する安価なユビキタス(汎用)元素(炭素、水素、酸素、ケイ素、窒素等)を使い、常温・常圧という極めて温和な条件下、自己組織化プロセスにより造り上げている。希少元素、有機フッ素化合物、化石燃料、トップダウンプロセスに依存する我々人類のものづくりの手法とはパラダイムが全く異なる。我が国では、1990年代から蓮の葉を模倣した超撥水性に関する研究が盛んに行われてきた。21世紀に入り、世界的なバイオミメティクス(生物模倣技術)ブームの追い風を受け、超撥水性に関連する論文は2004年頃から急激に増加し、その累計は既に一万報を超えている(Web of ScienceTMにて、topic = superhydrophobic*で検索)。また、当該研究は材料科学における先端研究領域トップ二十項目の中で七番目にランキングされている⁸⁾。最近では、水だけでなく、油や有機溶剤のような表面張力の低い液体、マヨネーズのような粘性の高いエマルションに対して超撥液性(本稿では、様々な液体をはじく性質を撥液性と表記するとともに、学術的な定義ではないが接触角が 150° 以上の場合に“超”をつけることにする)を示す表面(superomniphobic/amphiphobic surfaces)^{9)~31)}の開発が世界中で進められており、この分野は活況を呈している。

本稿では、撥液処理の最新の研究開発動向を概説しながら、

優れた滑落性を付与することを可能にする撥液処理の概念と著者らのこれまでの具体的な開発事例について述べる。

2. 静的／動的濡れ性

固体表面が液体をはじきやすいか、あるいは液体に濡れやすいかという判断は、一般的に、液滴の接線と固体表面とのなす角度、すなわち、接触角(ほとんど静止した状態での接触角という意味で静的接触角(以下、 θ_s と示す)、あるいは見かけの接触角ともいう)を用いて判断する。水をプローブに使用した場合は水滴接触角という。接触角は固体表面の最外層のみの物性を反映しており、 θ_s が大きい($> 90^\circ$)表面ほど撥液性が高く(濡れにくい)、小さい($< 90^\circ$)表面ほど撥液性が低い(濡れやすい)と認識されている。

図1に熱CVDにより作製した有機シラン重合膜³²⁾上の水滴の状態を示す。パネル(a)と(b)はいずれも水滴の θ_s が 160° 以上の超撥水表面で、両者の濡れ性の違いはこの写真か

図1 基板を傾けた際の水滴の動的挙動の違い: (a), (b)表面ともに θ_s は約 160°

らでは判断できない。しかし、基板を傾けた場合の水滴の挙動を比較してみると違いは明らかである。(a)の表面では基板をわずかに傾けただけで水滴は容易に転がり落ちるのに対し(パネル(c))、(b)の表面は基板を90°傾けても水滴はピン止めされたまま残っている(パネル(d))。実は(b)の表面には水滴の接触面(3相接触線の内側)に小さな親水性のスポットが存在し、そこに水滴がピン止めされている。このような簡単な実験からも明らかのように、水滴の“静的”な状態(θ_s)だけでは固体表面の真の濡れ性を評価することが困難であることは容易に想像できる。

このような背景から、最近、固体表面からの液滴除去性能の指標として、“動的”な濡れ性評価(動的接触角、接触角ヒステリシス、転落角)の重要性が認識されつつある。動的接触角とは固体表面上を液滴が動く状態を想定した、液滴の前進(θ_A)・後退(θ_R)接触角によって決定される値である。 θ_A と θ_R の差($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$)あるいは θ_A と θ_R の余弦の差($\Delta\theta_{\cos} = \cos\theta_R - \cos\theta_A$)は接触角ヒステリシスとして定義される。接触角ヒステリシスの原因は、表面の粗さ、化学的不均一性、固液界面での分子再配列等の影響によるものといわれている³³⁾。フッ素系シランカップリング剤で処理した自動車用撥水ガラスで問題となっている雨滴残り(低雨滴飛散性)による視界低下や汚れの付着はこの接触角ヒステリシスが原因であるといわれている³⁴⁾。

Kawasaki や Furrmidge^{35)~36)} は、動的接触角(接触角ヒステリシス)と液滴が動き出す際の基板の傾斜角との間には式(1)のような関係が成り立つと報告している。

$$F_s = mg(\sin\alpha) = k w \gamma_{LV}(\cos\theta_R - \cos\theta_A) \cdots \cdots \cdots (1)$$

α : 基板の傾斜角, k : 定数, w : 液滴の幅,

γ_{LV} : 液滴の表面張力

この式からも明らかなように、接触角ヒステリシスが小さければ、わずかな傾斜で液滴が滑落すると推測できる(本稿

では、液滴が滑落する際の基板の傾斜角を転落角(θ_T)と表記する)。我々は最近、接触角ヒステリシス($\Delta\theta$ と $\Delta\theta_{\cos}$)が液滴の滑落性に及ぼす影響を調べ、後者($\Delta\theta_{\cos}$)と相関関係があることを確認している³⁷⁾。 θ_T は液滴量(重力)に依存するため、滑落性を比較する場合、液滴量を必ず一定にして測定する必要がある。また、液滴が動き始めたかどうかの判断も慎重に行う必要がある。前述のように、これまでの超撥水性、超撥液性の定義は、 θ_s が150°以上の表面とされてきた。しかし、図1に示したように θ_s だけでは真の濡れ性を評価することが困難であることが認識され始め、最近の定義は、静的接触角($\theta_s \geq 150^\circ$)に加え、接触角ヒステリシス($\Delta\theta \leq 5 - 10^\circ$)や転落角($\theta_T \leq 5 - 10^\circ$, ただし液滴量は不明)の値も考慮し、総合的に評価されるようになってきた(いずれも学術的な定義ではない)³⁸⁾。また、測定に用いるプローブ液体の表面張力(γ_{LV})によって固体表面の撥液性能に違いが生じることは言うまでもない。一口に油といってもその種類は様々で、例えば、*n*-ヘプタン($\gamma_{LV} = 20.1$ dyn/cm)とジクロロメタン($\gamma_{LV} = 50.8$ dyn/cm)では30 dyn/cm以上の差がある。そのため、サンプル間の撥液性能の比較を容易にするために、測定には γ_{LV} が十分に低い30 dyn/cm以下の液体、例えば、*n*-ヘキサデカン(27.3 dyn/cm)、をプローブ液体として用いるべきとの指摘もある²³⁾。

3. 最近の撥液処理の研究動向

最近の撥液処理は、1)従来の蓮の葉を模倣した超撥水処理と同じく、表面の微細構造化と低表面エネルギー化により θ_s を極限まで大きくしてプローブ液体と固体表面の接触面積を小さくする手法(表1, 以下、超撥液処理と示す)^{9)~31)}、2)プローブ液体と液体表面(表2)^{39)~47)}あるいは固体表面(表3)^{32),37),48)~62)}との相互作用を小さくし、プローブ液体の滑落性を向上させる手法、の2つに大別することができる。表1からも明らか

表1 代表的な超撥液表面の作製方法とその動的濡れ性：()内の数字はプローブ液体の種類

基板 or 素材	微細構造化 プロセス	低表面エネルギー化 処理	プローブ 液体(抜粋)*	$\theta_s(^{\circ})$ or $\theta_A/\theta_R(^{\circ}/^{\circ})$	$\Delta\theta$ ($^{\circ}$)	θ_T ($^{\circ}$)	文献
Ti	陽極酸化	$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$	1,2,3,5,6,7,8,9	152 - 167	-	< 2 - 9	14
SiO ₂	ナノファイバー	$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$	1,6,9,10,11, 12,13,14,15	156.6 - 174.4	-	1.2 - 5.7	15
Al	化学エッチング+ 熱水処理	$CF_3(CF_2)_6COOH$	1,3,4,8,9,10,11	151.5 - 164.4	(1,3,4,8,9) 2.3 - 8.0 (10) 18.1 (11) 45.1	(1,3,4,8,9) 3.2 - 7.2 (10) 14.9 (11) 40.1	18
SiO ₂	ロウソクの煤	$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$	1,4,6,9,16,17,18	154 - 165	2 - 6	1 - 5	19
スチール メッシュ	エレクトロスピン ニング	Perfluorodecyl-POSS (($CF_3(CF_2)_7C_2H_4SiO_{1.5}$) ₈) + PDMS	1,3,4,6,9,12,19,20, 21,22,23,24,25	-	2 - 7	0.5 - 2	20
ガラス	リアクティブイオン エッチング+燃 焼 CVD	フルオロシラン	1,9,27	153 - 172	-	< 3 - < 6	25
SiO ₂	リアクティブイオン エッチング	なし	12,21,24,28,29,30	(12) 156.0/134.9 (21) 157.6/137.3 (24) 157.1/136.1 (28) 157.4/136.2 (29) 157.8/136.1 (30) 153.8/133.0	20.3 - 21.7	< 6	27

*1: 水, 2: 塩水, 3: グリセロール, 4: エチレングリコール, 5: 流動パラフィン, 6: ヨウ化メチレン, 7: 原油, 8: 菜種油, 9: *n*-ヘキサデカン, 10: *n*-ドデカン, 11: *n*-デカン, 12: トルエン, 13: 鉱油, 14: *p*-キシレン, 15: シクロヘキサン, 16: ピーナッツ油, 17: オリーブ油, 18: *n*-テトラデカン, 19: 酢酸, 20: ジクロロメタン, 21: メタノール, 22: エタノール, 23: *n*-オクタン, 24: イソプロピルアルコール, 25: *n*-ヘプタン, 26: PDMS, 27: オレイン酸, 28: アセトン, 29: *n*-ヘキサン, 30: C₆F₁₄.

表2 代表的な液体膜の作製手法とその動的濡れ性：()内の数字はプローブ液体の種類

素材	微細構造化プロセス	低表面エネルギー化処理	プローブ液体*	$\theta_A/\theta_R (^{\circ})$	$\Delta\theta (^{\circ})$	$\theta_T (^{\circ})$	文献
・エポキシ樹脂製 ナノポストアレイ ・テフロン製多孔質 ナノファイバー網	ソフト リソグラフィ	パーフルオロアルキルシラン/ パーフルオロポリエーテル or パーフルオロトリ-n-ベンチルアミン	1. 炭化水素系液体, 原油, 血液, ジェム	—	< 2.5	5	39
アルミナゲル	熱水処理	パーフルオロホスホン酸/ パーフルオロポリエーテル	1,2,3,4,5	(1) 121/119 (2) 71.8/69.3 (3) 65.7/62.5 (4) 66.2/60.2 (5) 70.5/66.4	2-6	< 5	40
SiO ₂ ナノ粒子+ キチンナノファイバー	交互積層法	パーフルオロアルキルシラン/ パーフルオロポリエーテル	1,2,6,7	—	—	2 - 10	41
SiO ₂ 粒子	熱 CVD	アミノシラン/ フッ素系イオン液体	1,2,8,9,10,11,12	(1) 50.6/49.3 (2) 33.7/32.0 (8) 52.6/50.1 (9) 28.7/26.5 (10) 29.3/28.2 (11) 24.8/23.2 (12) 18.6/17.1	1.1 - 2.5	(1) 3.0 (2) 2.0 (8) 2.3 (9) 1.3 (10) 2.3 (11) 3.8 (12) 3.7	43
SiO ₂ ナノ粒子+フッ素系 メタクリル酸共重合体	はけ塗り	パーフルオロポリエーテル	1,13,14	—	< 5	4 - 6	44

* 1: 水, 2: *n*-ヘキサデカン, 3: アセトン, 4: THF, 5: トルエン, 6: *n*-オクタン, 7: 菜種油, 8: ヨウ化メチレン, 9: ヨードベンゼン,
10: *n*-テトラデカン, 11: *n*-ドデカン, 12: *n*-デカン, 13: オリーブオイル, 14: エタノール

表3 代表的な Liquid-like 膜の作製手法とその特性：()内の数字はプローブ液体の種類

基板	低表面エネルギー化処理	プローブ 液体*	$\theta_A/\theta_R (^{\circ})$	$\Delta\theta (^{\circ})$	$\theta_T (^{\circ})$	文献
Si	Cl (SiMe ₂ O) ₃ SiMe ₂ Cl (n = 0,1,2,3) 気相処理 (60 - 70℃)	1,2,3	(1) ~ 105/ ~ 104, (2) ~ 74/ ~ 72, (3) ~ 36/ ~ 35	1 - 2	—	48
Si	(Me ₃ SiO) ₃ SiCH ₂ CH ₂ Si (CH ₃) ₂ Cl 液相処理 (トルエン, 室温)	1,2,3	(1) 104/103, (2) 71/66, (3) 38/ ~ 36	1 - 5	—	48
Si	(Me ₃ SiO) ₂ Si (CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ Si (CH ₃) ₂ Cl 気相処理	1,2,3	(1) 106/105, (2) 70/64, (3) 30/26	1 - 6	—	48
Al	(CF ₃ (CF ₂) ₅ CH ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ O) ₂ SiCH ₃ H 気相処理 (150℃ × 72 h)	1,3	(1) 110/109, (3) 52/50	1 - 2	—	51
Si	PDMS (分子量: 2000, 9430 g/mol) 加熱処理 (100 - 150℃ × 24 h)	1,2,3	(1) 104 - 106/102 - 105, (2) 76/73 - 74, (3) 36/33 - 35	1 - 3	—	61
Al, Ti	C ₆ H ₁₆ O ₄ Si ₄ 気相処理 (80℃ × 72 h)	1,3	(1) 104/102 (Al), 102/99 (Ti) (3) 33/31 (Al), 31/28 (Ti)	2 - 3	—	32
Si	PDMS (分子量: 6000 g/mol) 液相処理 (ヘキサン, 50℃ × 72 h)	1,2,3,4	(1) 108.8/104.2, (2) 72.7/67.9, (3) 34.5/32.5, (4) 21.4/19.3	2.0 - 4.8	(1) 18.7 (2) 9.7 (3) 5.0 (4) 3.8	52
Si, ガラス	(CH ₃) ₂ Si (OCH ₃) ₂ 液相処理 (イソプロピルアルコール + 硫酸, 室 温 × ~ 20 min or 75℃ × ~ 20 s)	1,2,3,5,6,7,8	(1) 104.6/103.6, (2) 71.2/79.2, (3) 38.6/38.2, (5) 19.6/19.6, (6) 32.0/31.8, (7) 22.8/22.6, (8) 9.4/9.4	0 - 1.0	(1) 8 (2) 4 (3) 3 (5) 1 (6) 2 (7) 1 (8) 1	62

* 1: 水, 2: ヨウ化メチレン, 3: *n*-ヘキサデカン, 4: *n*-ドデカン, 5: *n*-デカン, 6: トルエン, 7: シクロヘキサン, 8: *n*-ヘキサン

なように、超撥液処理では有機フッ素化合物が主として用いられていることがわかる。我々の開発した手法の多くは2)に分類され、表3に示すように、長鎖有機フッ素化合物ではなくユビキタス(汎用)元素(具体的にはアルキル基終端分子)を主として利用することが大きな特長である。したがって、表面張力の低い液体(30 dyn/cm 以下)を処理表面に垂らすと、液滴は一見、濡れ広がっているように見える($\theta_s < 40^{\circ}$)。これまでの濡れ性の評価基準である θ_s だけで判断すると、まぎれもなく親液性表面である。しかし、接触角ヒステリシスが小さいため($\Delta\theta < 5^{\circ}$)、基板をわずかに傾けるだけで液滴はテールを引くことなくスムーズに滑落していく。また、長鎖有機フッ素化合物を用いない理由は、近年の有機フッ素化合物の製造に必要な蛍石の価格高騰や長鎖有機フッ素化合物(特にパーフルオロオクタン酸)の規制を考慮したもので^{(63)~(64)},

省エネルギー・省資源・低環境負荷の観点からも、長鎖有機フッ素化合物に依存しない撥液処理技術の開発は産業界からも強く望まれている。

3. 1 超撥液処理

1997年、辻井らは、油(菜種油($\gamma_{LV} = 35$ dyn/cm))の θ_s が 150° を超える超撥液表面の作製に世界で初めて成功した⁹⁾。彼らは陽極酸化したAlを、fluorinated monoalkylphosphate (CF₃(CF₂)₉OP(=O)(OH)₂)のエタノール溶液に浸漬して表面処理した。得られた表面の撥液性はプローブ液体の表面張力に依存し、表面張力が小さくなるに従い低下し、オクタン($\gamma_{LV} = 23$ dyn/cm)では θ_s は 120° まで減少した。それから10年が経過した2007年のTutejaらの報告¹⁰⁾をきっかけに、超撥液性に関する研究が世界的に脚光を浴びるようになった。彼らはSiO₂を被覆したSi基板に、二段階エッチングにより

Micro-hoodoos と呼ばれる構造を形成した後、フルオロアルキルシラン (FAS17, 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$) の蒸気で表面処理した¹⁰⁾。得られた表面は *n*-オクタンに対して超撥液性 ($\theta_A/\theta_R = 163^\circ/145^\circ$) を示した。しかし、接触角ヒステリシス ($\Delta\theta = 18^\circ$) が大きいため、10 μL の *n*-オクタンの転落角 ($\theta_T = 15^\circ$) は比較的大きな値となった。彼らはまた、パーフルオロアルキル基で終端された polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS, $(\text{R-SiO}_{1.5})_8$, $\text{R} = \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2-$) と架橋した poly (dimethylsiloxane) (PDMS) を原料に用い、エレクトロスピンニング (電解紡糸法) により金属メッシュや Al 基板にコーティングし、様々な液体 (有機/無機, 極性/非極性, ニュートン液体/非ニュートン液体) をはじき、強酸や強アルカリに対しても安定な超撥液表面の作製にも成功している²⁰⁾。彼らは Re-entrant curvatures (凹の湾曲構造) が超撥液性を発現させるために重要な役割を果たしていることを報告している。Zhang らは trichloromethylsilane (CH_3SiCl_3) をトルエン中で加水分解/縮合反応させる際、水分量を制御することで様々な微細構造を持つシリコーンナノフィラメントを作製した¹⁵⁾。酸素プラズマによる酸化 (SiO_2 への変換) と FAS17 を用いた気相処理により、得られたナノフィラメントは表面張力の低い液体 (30 dyn/cm 以下) に対して超撥液性 ($\theta_s = 157 - 174^\circ$) と優れた滑落性 ($\theta_T = 1.2 - 5.7^\circ$) を示した。しかし、 SiO_2 ナノフィラメントという特異な微細構造から機械的強度に課題があるとしている。これに対し Deng らは、蠟燭の煤をテンプレートに用いることで透明性と機械的強度を兼ね備えた超撥液表面を作製することに成功している¹⁹⁾。蠟燭の煤をガラスや Si 基板上に堆積させた後、アンモニアを触媒として、tetraethoxysilane ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を気相中で加水分解/縮合反応させ、煤表面に厚さ $20 \pm 5 \text{ nm}$ の SiO_2 層を形成した。その後、600 $^\circ\text{C}$ で2時間焼成することでテンプレートの煤を酸化除去した後、(tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)-1-trichlorosilane ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$) により気相処理した。得られた皮膜は透明で、各種液体 (水, ヨウ化メチレン, エチレングリコール, *n*-ヘキサデカン, *n*-テトラデカン, オリーブ/ピーナツオイル等) に対して超撥液性 ($\theta_s > 150^\circ$) を示した。また、接触角ヒステリシス ($\Delta\theta = 2 - 6^\circ$) が小さいため滑落性 ($\theta_T = 1 - 5 \pm 1^\circ$) にも優れており、落砂による衝撃テスト後も、*n*-ヘキサデカンに対して超撥液性 ($\theta_s = 154^\circ$) と滑落性 ($\theta_T = 5^\circ$) を維持していた。

この他にも、各種金属/合金の陽極酸化^{14),16),17)}、Al の化学エッチング/熱水処理^{18),24)}、ガラスのリアクティブイオンエッチング/燃焼 CVD による階層構造ナノピラー形成²⁵⁾、酸化物ナノ粒子^{11)~13),22),28)}/ナノワイヤー²⁶⁾や針状結晶の堆積³¹⁾、Re-entrant 構造マイクロピラー形成^{21),29)}、化学処理による酸化物ナノワイヤー形成²⁶⁾、溶媒誘起結晶化によるポリマーの Re-entrant 構造形成³⁰⁾等、様々な材料やプロセスを用いて表面を微細構造化した後、各種有機フッ素化合物で処理する手法が報告されている。最近、Wang らがこれまでに報告されているナノ粒子/バインダーを利用した代表的な超撥液処理とその表面特性についてまとめているが²⁸⁾、30 dyn/cm 以下の表面張力の低い液体に対して、前述の超撥液性の

定義を満たす事例は極めて少なく、蓮の葉上の水滴のように表面張力の低い液体が滑落する表面を作製することがいかに困難であるかを窺い知ることができる。

このような人工表面に対し、自然界には表面構造だけで水や有機液体 (極性/非極性) に濡れない撥液性を備えた生物 (例えばトビムシ) が存在する⁷⁾。その特異な表面構造を模倣したという直接の記載はないが、Liu らは、トビムシの表皮に似た構造を SiO_2/Si のリアクティブイオンエッチングにより、“Doubly re-entrant structures (2重の凹構造)”を持つマイクロポストを作製した²⁷⁾。表面は SiO_2 (親水性) であるにも関わらず、パーフルオロヘキサシラン (C_6F_{14} , $\gamma_{\text{LV}} = 10 \text{ dyn/cm}$) に対して超撥液性 ($\theta_A/\theta_R = 153.8 \pm 2.2^\circ/133.0 \pm 5.4^\circ$) と優れた滑落性 ($\theta_T < 4^\circ$) を示した。この表面特性は 1100 $^\circ\text{C}$ での熱処理後も劣化しなかった。また、同マイクロポスト表面に金属 (タングステン) やポリマー (パリレン) を被覆した場合でも同様の超撥液性を示すことを確認している。表面の化学特性 (表面エネルギー) に依存せず、表面構造だけで超撥液性を実現したはじめての事例である。このような複雑な微細構造をトップダウンプロセスに依存せず、いかに簡便に作製するかは課題であり、今後の研究の展開が期待される。

次に、接触角を大きくして接触面積を小さくすることに焦点を充てた超撥液処理とは異なり、接触角の大きさではなく、液滴の滑落性に着目した研究を紹介する。液滴の滑落性に着目した撥液処理では、低揮発性の液体膜 (フッ素系潤滑液, イオン液体, シリコーンオイル)^{39)~47)} や Liquid-like 膜^{32),37),48)~62)} が主に使用されている。

3. 2 液体の滑落性に着目した撥液処理 (液体膜)

Wong らは食虫植物のウツボカズラの捕虫器内壁 (微細な溝があり、常時、水膜で覆われているため、昆虫の脚の油はこの水膜によってはじかれ、捕虫器に溜まった消化液の中に落下する) を模倣し、接触角ヒステリシスが小さく液滴の滑落性に優れた撥液表面、“Slippery Liquid-Infused Porous Surface(s) (SLIPS)” を作製した³⁹⁾。彼らは FAS17 で表面処理したエポキシ樹脂製ナノポストアレイ、テフロン製多孔質ナノファイバー網に3種類のフッ素系潤滑液 (FC-70, Krytox[®] 100, 103) を充填して SLIPS を作製した。この SLIPS は、水、炭化水素系液体、原油、血液など様々な液体に対して接触角ヒステリシスが小さく ($\Delta\theta < 2.5^\circ$)、優れた滑落性 ($\theta_T \leq 5^\circ$) と自己修復性を示した。また、 ~ 676 気圧の高圧下、 -4°C の低温下でも安定で、それぞれの測定条件下で *n*-デカンや氷がスムーズに滑落すると報告している。Ma らはアルミナゲル膜を熱水処理してナノ構造化し、1H,1H,2H,2H-perfluorodecylphosphonic acid ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$) で表面処理した後、パーフルオロポリエーテル (Fomblin[®] Y) を充填して透明性の高い SLIPS を作製した⁴⁰⁾。得られた SLIPS は、水、アセトン、THF、トルエン、*n*-ヘキサデカンに対して接触角ヒステリシス ($\Delta\theta = 2 - 6^\circ$) が小さく優れた滑落性 ($\theta_T < 5^\circ$) を示した。また、タンパク質や指紋も付着しにくく、6ヶ月以上の屋外暴露後も滑落性は変化しなかった。Manabe らは、 SiO_2 ナノ粒子とキチンナノファイバーを用いた交互積層法により、透明で反射防止機能を持った3種類の生物模

倣表面(蛾の目(モスアイ)、蓮の葉、食虫植物)を作製し、その表面特性を調べている⁴¹⁾。モスアイを模倣した表面(表面処理なし)は超親水性と防曇性があり、蓮の葉模倣表面(パーフルオロアルキルシランによる表面処理あり)は超撥水性と霜付着抑制能があった。この蓮の葉模倣表面にパーフルオロポリエーテル(Krytox[®] GPL 103)を充填して作製した SLIPS は、優れた滑落性(水: $\theta_T = 10^\circ$, 油: $\theta_T = 2.5^\circ$)と霜付着抑制能/除去性があると報告している。

SLIPS のような液体膜表面は平滑性が高く、接触角ヒステリシスも小さいため優れた滑落性、自己修復性を示すが、潤滑液を保持するために基材の微細構造化(多孔質媒体)と表面処理が必要であり、潤滑液の揮発、不純物の付着、流動性の高い環境下での使用が困難等、実環境下での使用には制限がある。このような背景から、Zhang らは最近、潤滑液の揮発が滑落性、透明性、セルフクリーニング性能に及ぼす影響を詳細に調べている⁴²⁾。著者らは、潤滑液の揮発という SLIPS の課題を解決するために、不揮発性のイオン液体に着目した。アミノシランで処理したシリカ系多孔質媒体にフッ素系イオン液体、(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) を充填し SLIPS を作製した⁴³⁾。試料を極限環境下、真空(0.7 Pa で 24 時間放置)、高温(250 $^\circ\text{C}$ で 12 時間放置)、真空紫外光(10³ Pa で 20 分照射))に放置した後も動的濡れ性に大きな変化はなく、各種液体(水、ヨウ化メチレン、*n*-ヘキサデカン)に対して優れた滑落性($\theta_T < 4^\circ$)を維持していた。また、Wang らは最近、透明な SLIPS を様々な基板(ガラス、Al フォイル、紙、木材)上に簡便に作製する手法を提案している⁴⁴⁾。彼らは SiO₂ ナノ粒子とフッ素系メタクリル酸共重合体をアセトン/水に分散させた溶液をはけ塗りによって各種基板上に塗布した後、パーフルオロポリエーテル(Krytox[®] 100)を充填して SLIPS を作製した。この手法は原料にナノ粒子とフッ素系ポリマーを用いているため、微細構造化プロセスと表面処理が不要な上、はけ塗りによる大面積処理も可能という利点がある。さらに最近では、SLIPS のように微細構造化プロセスを経ることなく、潤滑液(イオン液体、シリコンオイル等)を直接ゲルに含浸させる、あるいはゲル前駆液に予め混合した後にゲル化させることで、透明性と滑落性に優れた撥液表面を作製する手法も報告されている^{45)~47)}。著者らは、日常生活でしばしば目にする離漿(りしょう)というゲルから液体が押し出される現象(例えば、ヨーグルトの乳清や寒天の表面に水が浮いてくる現象)を利用した撥液表面を作製した⁴⁷⁾。ヒドロシリル(Si-H)基を含む変性シリコン(PDMS_H)およびビニルシリル(Si-CH=CH₂)基を含む変性シリコン(PDMS_V)の混合物(PDMS 前駆液)に鎖長(炭素数)の異なる直鎖状アルカン(C_nH_{2n+2}, $n = 10, 12, 14, 16$)を添加し、白金系触媒を用いたヒドロシリル化反応によりオルガノゲルを作製した。試料を室温で放置すると $n = 16$ (*n*-ヘキサデカン)を用いた場合のみ、数分でゲル表面より液体成分の離漿が観察された。図 2 に示すように、この試料表面を傾斜させ、ケチャップやマヨネーズ等の粘性液体を滴下したところスムーズに滑落した。一方、離漿しないゲル表面($n \leq 14$)では、これらの粘性液体は表面に付着したままであった。これは、離漿によりオルガノゲル表面に油膜が形成され、PDMS 樹脂と

図 2 オルガノゲル(左: 離漿なし, 右: 離漿あり)上の粘性液体の滑落性の違い

粘性液体との直接的な接触が抑制されたためと考えられる。

3. 3 液体の滑落性に着目した撥液処理(Liquid-like 膜)

Liquid-like 膜とは、固体膜ではあるが表面に固定化された官能基間の距離が離れているため、それらが回転/駆動できる“Liquid-like (液体のような)”な状態にある膜のことを示している。McCarthy らは、このような“Liquid-like”な状態にある表面では、表面官能基の回転/駆動により液滴の 3 相接触線が動きやすくなり、液滴が動く際のエネルギーバリアが小さくなるため、接触角ヒステリシスが小さくなるという仮説を立て、いくつかのモデル表面を作製してその動的濡れ性について詳細に調べている^{48)~50)}。しかしながら、基板には高い平滑性と反応性から Si 基板が主として用いられ、金属やポリマーをはじめとするその他の実用的な基板で接触角ヒステリシスを制御する技術はこれまで確立されていなかった。このような Liquid-like 膜は平滑で空気層の効果がないため、見かけの接触角の値は比較的小さいが、プローブ液体と表面との相互作用(接触角ヒステリシス)が小さいため、液滴はピン止めされることなく小さい転落角でスムーズに滑落していく。

著者らは McCarthy らの仮説^{48)~50)}を手がかりに、微細構造や有機フッ素化合物を利用することなく、接触角ヒステリシス制御により液滴の滑落性を向上させる実用的な表面処理手法を開発し続けてきた。以下に、接触角ヒステリシスが小さく、滑落性に優れた Liquid-like 膜^{32), 37), 48)~62)}を中心に、最近の研究動向とその表面特性について紹介する。

3. 3. 1 単分子膜

枝状や環状等の特殊な分子構造をした有機シランの気相処理により、水や油に対して接触角ヒステリシスの小さい表面を作製することができる^{32), 51)}。著者らは、電解研磨した Al 基板を、枝状構造をもったパーフルオロアルキル基で終端されたヒドリドシラン(bis((tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)

-dimethylsiloxy)methylsilane, $\{\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_2\text{SiCH}_3\text{H}$ の蒸気で 150°C 、 ~ 72 時間、気相処理し、水にも油に対しても接触角ヒステリシスの小さい表面 ($\theta_A/\theta_R = 110^\circ/109^\circ$ (水), $52^\circ/50^\circ$ (n -ヘキサデカン)) を作製した⁵¹⁾。この処理により、約 1 nm の単分子膜が形成していることが XPS により確認された。この表面は水や油に対してさほど大きな接触角を示すわけではないが、基板をわずかに傾けただけで液滴はスムーズに流れ落ちる。接触角ヒステリシスによる 3 相接触線の“ピン止め”がない。金属(平滑)表面を低ヒステリシス化したのは初めての事例といえる⁵¹⁾。また、この試料は 1 ヶ月に渡る耐水試験後も動的接触角は変化せず、さらには、塩水噴霧試験(JIS Z 2371) 1000 時間後も金属光沢は失われず優れた防食性能を示した。この他にも、環状構造を持った(1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Si}_4$, 以下、 D_4^{H} と示す。)も同様の気相処理により、Si 表面だけでなく、酸化膜で覆われた金属(Al, Ti, Cu, Fe)やセラミックス(ジルコニア)表面にも D_4^{H} 由来の単分子膜(膜厚 0.5 nm)が形成し、接触角ヒステリシスの小さい表面ができることを確認している³²⁾。一例として、 D_4^{H} 単分子膜を被覆した Al と Ti 表面の動的接触角 (θ_A/θ_R) は、水がそれぞれ、 $104^\circ/102^\circ$, $102^\circ/99^\circ$, n -ヘキサデカンがそれぞれ、 $33^\circ/31^\circ$, $31^\circ/28^\circ$ となった。水にも油に対しても接触角ヒステリシスが極めて小さいため、液滴は D_4^{H} 単分子膜表面をわずかな傾斜で滑落した。

3. 3. 2 PDMS 薄膜

Joseph らは、trimethylsilyl 基終端の非反応性 PDMS (分子量: 311, 770, 2000, 9430, 116 K g/mol) の原液を、酸素プラズマで洗浄した Si 基板、Ti, Al, Ni を被覆した Si 基板表面に垂らし、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ で 24 時間、加熱処理することにより滑落性に優れた PDMS 薄膜を作製した⁶¹⁾。膜厚は分子量に依存し、 $0.47 \sim 12.48$ nm であった。また、接触角ヒステリシスも同様に分子量に依存し、分子量: 2000, 9430 g/mol の PDMS で処理した場合、水、ヨウ化メチレン、 n -ヘキサデカンの動的接触角 (θ_A/θ_R) はそれぞれ、 $104 \sim 106^\circ/102 \sim 105^\circ$, $76^\circ/73 \sim 74^\circ$, $36^\circ/33 \sim 35^\circ$ となり、接触角ヒステリシスが最も小さくなった ($\Delta\theta \leq 3^\circ$)。しかし、金属酸化物表面では、同じ条件で処理したにも関わらず、水の接触角ヒステリシスは大きくなった。彼らは、用いた PDMS が非反応性であるにも関わらず、Si (SiO_2) 表面と共有結合を介して固定化された理由について、1) Si (SiO_2) 表面の吸着水による PDMS の加水分解とそれに続く、シラノール (Si-OH) 基間での脱水縮合反応、2) SiO_2 の酸触媒作用により生成したシラノレート (Si-O^-) 基の PDMS への求核反応による直接結合 (silanolysis), の二つの反応が寄与していると推測している。

著者らは、PDMS ブラシにより優れた滑落性を付与する表面改質技術を開発した^{37), 52)}。前述の D_4^{H} 単分子膜被覆表面³²⁾に残存したヒドリド (Si-H) 基を利用して“grafting to”法により、ビニル基終端 PDMS (Gelest 製, 分子量: 6000 g/mol) を Karstedt 触媒を用いたヒドロシリル化反応によりエチレン基を介して表面に固定化した。PDMS を n -ヘキサンに希釈した後、Karstedt 触媒 (10 ppm) を添加して反応溶液 (20 wt%) を調整し、前述の D_4^{H} 単分子膜を被覆した Si 基板を反応溶液 (50°C) に 72 時間浸漬したところ、膜厚約 3 nm の PDMS プ

ラシが基板表面に固定化されていることが赤外高感度反射法とエリプソメータにより確認された。PDMS ブラシ被覆表面は平滑で接触角ヒステリシスが小さく、例えば、微小油滴 (3 μL の n -デカン) に対しても優れた滑落性 ($\theta_T = 1^\circ$) を示した。この値は、先に述べた θ_S が 160° を超える超撥液表面上の n -デカン (5 μL) の転落角 ($\theta_T = 5.3^\circ$) よりもはるかに小さい。“grafting to”法は、材料表面に固定された高分子鎖による立体障害により、反応が一定の限界値を超えて進行しない。そのため、ブラシ密度が低く、Liquid-like な状態になっていると考えられる。また、この PDMS ブラシ被覆表面の動的濡れ性は温度により著しく変化した。基板を 70°C に加熱すると高分子鎖の動きが活発になるため、接触角ヒステリシス、転落角ともに著しく小さくなることを確認している⁵²⁾。

また、最近、著者の一人である Wang らは、優れた滑落性を示す PDMS 薄膜を極めて短時間で作製する手法を報告している⁶²⁾。Dimethyldimethoxysilane ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$) をイソプロピルアルコールに溶解し、硫酸を触媒として添加し調整した反応溶液に Si 基板をディップコートすることにより、数十分程度 (加熱すれば数十秒) の反応時間で膜厚 3 $\sim$ 4 nm の PDMS 薄膜が形成すると報告している。得られた PDMS 表面 (Slippery Omniphobic Covalently Attached Liquid (SOCAL) surfaces) は優れた滑落性を示し、例えば、 n -ヘキサンの動的接触角 (θ_A/θ_R) は $9.4^\circ/9.4^\circ$ と小さいにも関わらず、接触角ヒステリシスがないため、わずかな傾斜 ($\theta_T = 1^\circ$ (5 μL)) で滑落した (図 3)。また、耐熱性にも優れ、大気中で熱処理 (100°C , 1000 時間) した後も、水の動的濡れ性に大きな変化は確認されなかった。

3. 3. 3 ゴルゲルハイブリッド皮膜

前述の単分子膜や PDMS 薄膜の膜厚は極めて薄い (0.5 $\sim$ 13 nm 程度) ため、基板のラフネスが動的濡れ性に著しく影響を及ぼす。そのため、平滑で欠陥のない基板 (通常は Si 基板) が必要不可欠であった。我々は様々な実用基板の表面処理を視野に入れ、基板のラフネスの影響を受けない膜厚で成膜することが可能なゴルゲル法に着目した^{53)~60)}。

鎖長の異なるアルキル基終端有機シラン ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $n = 3, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ and 18) に、その

図 3 ヘキサン (5 μL) の SOCAL 上での優れた滑落性

表4 各種液体に対するC₁₀/TMOSハイブリッド皮膜(上段)とC₁₀単分子膜(下段)の動的接触角(θ_A/θ_R), 接触角ヒステリシス($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$), 転落角(θ_T , 液量: 5 μ L)

プローブ液体	表面張力 (dyn/cm)	θ_A/θ_R ($^\circ$)	$\Delta\theta$ ($^\circ$)	θ_T ($^\circ$)
水	72.8	109/100 109/86	9 23	40 90
ジヨードメタン	50.8	73/71 65/59	2 6	6.2 27
オレイン酸	32.8	52/47 42/27	5 15	9.0 57
大豆油	31.3	52/47 45/27	5 18	11 54
トルエン	28.4	37/36 23/14	1 9	2.5 26
p-キシレン	28.3	39/37 25/14	2 11	3.2 18
n-ヘキサデカン	27.5	36/34 21/8	2 13	3.4 21
テルペン油	27.0	31/31 16/<5	0 —	2.7 —
n-ドデカン	25.4	27/25 7/<5	2 —	2.5 —
n-デカン	23.8	21/20 <5/<5	1 —	2.4 —
エタノール	22.1	29/25 <5/<5	4 —	8.8 —

官能基密度を制御するための“ナノスパーサー”として機能するtetramethoxysilane(TMOS, Si(OCH₃)₄)を添加して、表面近傍のアルキル鎖の運動性を向上させることを試みた^{53),54)}。通常、アルキル基で終端された有機シラン単分子膜で被覆した表面は高い撥水性を示すが、油に対しては親油性を示す。しかし、表4に示すように、同じ原料($n = 10$, 以下, C₁₀と示す)を用いたにも関わらず、TMOSを添加することにより表面特性が著しく変化することが明らかとなった。例えば、C₁₀/TMOSハイブリッド皮膜は、トルエン、n-ヘキサデカン、n-デカンなど、表面エネルギーの低い液体に対して接触角ヒステリシス($\Delta\theta = 1 - 2^\circ$)が小さく優れた滑落性($\theta_T < 4^\circ$)を示した。しかし、鎖長が長くなるに従い($n > 12$)、動的撥液性は著しく低下する傾向が観察された。鎖長が短い場合($n < 12$)、アルキル鎖はLiquid-likeな挙動をするのに対し、鎖長が長くなるに従い、官能基間の相互作用が強くなり、官能基の運動性が低下することに加え、膜の不均一性(クラックや凹凸)が動的撥液性を低下させる原因になったと考えられる。従って、 $n = 12$ がアルキル鎖の物理的性質(Liquid-likeかSolid-like)を決定する臨界数であることが示唆された。

本稿の主眼からは外れるが、パーフルオロアルキル基終端有機シラン(R_f-C₂H₄Si(OCH₂C₂H₅)₃, (R_f = CF₃(CF₂)_n, $n = 0, 3, 5, 7$)を用いた場合でも上記と同様の効果を確認している^{55),57)}。これまで鎖長の短い($n = 0$)フルオロアルキルシランで処理された表面は撥油性が低いと信じられてきた。我々の手法を用いると、長鎖パーフルオロアルキルシラン($n = 5, 7$)を用いた場合と同等の滑落性が得られることがわかった。著者らは、この他にも、枝状構造を持ったステアリン酸とジルコニウムテトラプロポキシドを用いたゾル-ゲル反応により、透明性、硬度、耐熱性を兼ね備えた、油滴の滑落性に優れた撥液表面を作製することにも成功している⁵⁹⁾。

このように、官能基密度を制御して“Liquid-like”な表面を作製すれば、接触角ヒステリシスが小さくなり液滴の滑落

性が向上することを実験的に検証することができた。

そこで、この“Liquid-like膜”表面が優れた滑落性を示すメカニズムを調べるため、前述のC₁₀/TMOSハイブリッド皮膜を用いて、皮膜最表面(固/気および固/液界面)に存在するアルキル鎖の構造を和周波分光法(Sum-Frequency Generation Spectroscopy, SFG)により調べた⁶⁰⁾。得られたSFGスペクトルと推測されるC₁₀/TMOSハイブリッド皮膜の表面官能基の状態を図4、図5にそれぞれ示す。図4から、C₁₀/TMOSハイブリッド皮膜表面のアルキル鎖が周囲の環境(気体および液体の極性)に応じてその配座を変化させていることがわかる。例えば、アルキル鎖と親和性の高い液体(極性の小さいアルカン等)が表面に接触するとアルキル鎖配座の秩序性が向上し、固/液界面ではメチル基(CH₃)が支配的になった。この場合、図5に示すように、3相接触線近傍の固/液界面は固/気表面よりも表面エネルギーが小さくなっている。液滴は表面エネルギーの低い(接触角の高い)ところから高い(接触角の低い)ところへ移動することはできるがその逆はできない。従って、3相接触線が動く際にエネルギーバリアがないため、極性の小さい液体は滑落しやすくなる。一方、親和性の低い液体(極性の大きい水等)ではアルキル鎖の秩序性が低下しメチレン基(-CH₂-)が支配的になった。この場合、固/液界面は固/気表面よりも表面エネルギーが若干大きくなるため液滴は滑落しにくくなり、大きな転落角が必要となる。

図4 各種液体がC₁₀/TMOSハイブリッド皮膜に接した際のSFGスペクトルの変化

図5 C₁₀/TMOSハイブリッド皮膜上の各種液滴の滑落性と表面官能基の配向状態の模式図

このような配座の変化に伴う表面エネルギーの局所的な変化が3相接触線付近で連続的に起こるため、極性の低い液体ほどC₁₀/TMOS ハイブリッド皮膜表面を滑落しやすいことが明らかとなった。このSFGの結果から、表面官能基がその配座を変化させるためのナノ空間が必要であることが示唆され、滑落性を向上させるには、官能基の配座変化が可能な“Liquid-like”な表面状態が有効であることが明らかとなった⁶⁰⁾。

4. ま と め

様々な液体に対して優れた滑落性を付与することが可能な表面処理技術の最新の研究開発動向と我々の研究事例について述べた。産業応用の観点では、水だけでなく表面張力の低い液体をはじく、あるいはスムーズに滑落させることができる材料/表面の需要は大きい。これまで濡れに関する研究は、微細構造化と低表面エネルギー化により、見かけの接触角(静的接触角)の値を大きくし、液滴と固体表面の接触面積を極限まで小さくすることにのみ焦点が絞られてきたといっても過言ではない。しかし、水以外の撥液処理に関しては、油や有機溶剤自身の低い表面張力のために接触角を大きくすることは困難であり、環境負荷の大きな長鎖有機フッ素化合物の使用は必須不可欠であった。また、従来から指摘されている微細構造表面の弱点である耐久性の改善や自己治癒/修復機能付与に取り組んだ研究も増えてきてはいるものの^{16), 22), 31)}、いずれも根本的な解決に繋がる手法は未だ確立されていない。実用を見据えた応用へと繋げるためには、微細構造化と低表面エネルギー化に依存した既存概念からの脱却と新たなブレイクスルーが必要である。

これに対し、我々の開発した“Liquid-like膜”は、低表面張力液体に対して見かけの接触角が小さいため、一見、濡れているように見える。しかし、接触角ヒステリシスが小さいため、液体はピン止めされることなくスムーズに表面を滑落していく。また、煩雑な微細構造化プロセスも長鎖有機フッ素化合物も必要なく、安価で環境負荷が小さいユビキタス(汎用)元素だけで優れた滑落性を実現することができる。優れた滑落性を得るには、接触角を大きくするのではなく、接触角ヒステリシスを制御することが重要である。また、極めて限定的な結果ではあるが、表面官能基の密度が低く、“Liquid-like”な状態にあることが優れた滑落性を得る上で重要であることもわかってきた⁶⁰⁾。自然や資源に配慮した技術開発の観点から、有機フッ素化合物に依存しない撥液処理技術の開発は、コストだけではなく、現在の社会が抱えている資源、エネルギー、環境問題の解決に寄与することが期待できるため、持続可能性社会を実現する上で今後ますます重要な研究課題になるであろう。

謝 辞

本研究の一部は科研費 24120005 の助成を受けて行われた。

(Received June 26, 2016)

文 献

- 1) W. Barthlott, C. Neinhuis ; *Planta*, **202**, 1 (1997).
- 2) X. F. Gao, L. Jiang ; *Nature*, **432**, 36 (2004).
- 3) A. R. Parker, C. R. Lawrence ; *Nature*, **414**, 33 (2001).
- 4) M. Liu, S. Wang, Z. Wei, Y. Song, L. Jiang ; *Adv. Mater.*, **21**, 665 (2009).
- 5) 井須紀文 ; 溶接学会誌, **78**, 187 (2009).
- 6) H. F. Bohn, W. Federle ; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 14138 (2004).
- 7) R. Helbig, J. Nickerl, C. Neinhuis, C. Werner ; *PLoS ONE*, **6**, e25105 (2011).
- 8) L. Wen, Y. Tian, L. Jiang ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3387 (2015).
- 9) K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, S. Shibuichi ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1011 (1997).
- 10) A. Tuteja, W. Choi, M. L. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, R. E. Cohen ; *Science*, **318**, 1618 (2007).
- 11) B. Leng, Z. Shao, G. de With, W. Ming ; *Langmuir*, **25**, 2456 (2009).
- 12) C.-T. Hsieh, F.-L. Wu, W.-Y. Chen ; *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13683 (2009).
- 13) A. Steele, I. Bayer, E. Loth ; *Nano Lett.*, **9**, 501 (2009).
- 14) D. Wang, X. Wang, X. Liu, F. Zhou ; *J. Phys. Chem. C*, **114**, 9938 (2010).
- 15) J. P. Zhang, S. Seeger ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 6652 (2011).
- 16) X. Wang, X. Liu, F. Zhou, W. Liu ; *Chem. Commun.*, **47**, 2324 (2011).
- 17) T. Fujii, Y. Aoki, H. Habazaki ; *Langmuir*, **27**, 11752 (2011).
- 18) J. Yang, Z. Zhang, X. Xu, X. Men, X. Zhu, X. Zhou ; *New J. Chem.*, **35**, 2422 (2011).
- 19) X. Deng, L. Mammen, H.-J. Butt, D. Vollmer ; *Science*, **335**, 67 (2012).
- 20) S. Pan, A. K. Kota, J. M. Mabry, A. Tuteja ; *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 578 (2013).
- 21) K. Golovin, D. H. Lee, J. M. Mabry, A. Tuteja ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 13007 (2013).
- 22) H. Zhou, H. Wang, H. Niu, A. Gestos, T. Lin ; *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 1664 (2013).
- 23) A. K. Kota, G. Kwon, A. Tuteja ; *NPG Asia Materials*, **6**, e109 (2014).
- 24) S. Peng, X. Yang, D. Tian, W. Deng ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 15188 (2014).
- 25) P. Mazumder, Y. Jiang, D. Baker, A. Carrilero, D. Tulli, D. Infante, A. T. Hunt, V. Pruneri ; *Nano Lett.*, **14**, 4677 (2014).
- 26) J. Y. Lee, S. Pechook, B. Pokroy, J. S. Yeo ; *Langmuir*, **30**, 15568 (2014).
- 27) T. L. Liu, C. J. Kim ; *Science*, **346**, 1096 (2014).
- 28) Y. Wang, B. Bhushan ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 743 (2015).
- 29) T. Li, M. Paliy, X. Wang, B. Kobe, W.-M. Lau, J. Yang ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 10988 (2015).
- 30) P. S. Brown, B. Bhushan ; *Sci. Rep.*, **6**, 21048 (2016).
- 31) B. Li, J. Zhang ; *Chem. Commun.*, **52**, 2744 (2016).
- 32) A. Hozumi, D. F. Cheng, M. Yagihashi ; *J. Colloid Interf. Sci.*, **353**, 582 (2011).
- 33) J. N. Israelachvili ; 分子間力と表面力 第2版, 近藤保/大島広行訳, p.312 (浅倉書店, 1996).
- 34) 赤松佳則 ; 表面技術, **60**, 32 (2009).
- 35) K. Kawasaki ; *J. Colloid Sci.*, **15**, 402 (1960).
- 36) C. G. L. Furmidge ; *J. Colloid Sci.*, **17**, 309 (1962).
- 37) D. F. Cheng, C. Urata, B. Masheder, A. Hozumi ; *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10191 (2012).
- 38) T.-S. Wong, T. Sun, L. Feng, J. Aizenberg ; *MRS Bull.*, **38**, 366 (2013).
- 39) T. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg ; *Nature*, **477**, 443 (2011).
- 40) W. Ma, Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara ; *Chem. Commun.*, **49**, 597 (2013).

- 41) K. Manabe, S. Nishizawa, K.-H. Kyung, S. Shiratori ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 13985 (2014).
- 42) J. Zhang, L. Wu, B. Li, L. Li, S. Seeger, A. Wang ; *Langmuir*, **30**, 14292 (2014).
- 43) D. F. Miranda, C. Urata, B. Masheder, G. J. Dunderdale, M. Yagihashi, A. Hozumi ; *APL Mater.*, **2**, 056108 (2014).
- 44) Y. Wang, H. Zhang, X. Liu, Z. Zhou ; *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2524 (2016).
- 45) H. Liu, P. Zhang, M. Liu, S. Wang, L. Jiang ; *Adv. Mater.*, **25**, 4477 (2013).
- 46) Y. Ding, J. Zhang, X. Zhang, Y. Zhou, S. Wang, H. Liu, L. Jiang ; *Adv. Mater. Interfaces*, **2**, 1500177 (2015).
- 47) C. Urata, G. J. Dunderdale, M. W. England, A. Hozumi ; *J. Mater. Chem. A*, **3**, 12626 (2015).
- 48) W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood, T. J. McCarthy ; *Langmuir*, **15**, 3395 (1999).
- 49) A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy ; *Langmuir*, **15**, 3759 (1999).
- 50) A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy ; *Langmuir*, **15**, 7238 (1999).
- 51) A. Hozumi, T. J. McCarthy ; *Langmuir*, **26**, 2567 (2010).
- 52) D. F. Cheng, C. Urata, M. Yagihashi, A. Hozumi ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2956 (2012).
- 53) C. Urata, D. F. Cheng, B. Masheder, A. Hozumi ; *RSC Adv.*, **2**, 9805 (2012).
- 54) C. Urata, B. Masheder, D. F. Cheng, A. Hozumi ; *Langmuir*, **28**, 17681 (2012).
- 55) C. Urata, B. Masheder, D. F. Cheng, A. Hozumi ; *Langmuir*, **29**, 12472 (2013).
- 56) C. Urata, B. Masheder, D. F. Cheng, A. Hozumi ; *Chem. Commun.*, **49**, 3318 (2013).
- 57) J. Park, C. Urata, B. Masheder, D. F. Cheng, A. Hozumi ; *Green Chem.*, **15**, 100 (2013).
- 58) B. Masheder, C. Urata, D. F. Cheng, A. Hozumi ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 154 (2013).
- 59) B. Masheder, C. Urata, A. Hozumi ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 7899 (2013).
- 60) C. Urata, B. Masheder, D. F. Cheng, D. F. Miranda, G. J. Dunderdale, T. Miyamae, A. Hozumi ; *Langmuir*, **30**, 4049 (2014).
- 61) J. W. Krumpfer, T. J. McCarthy ; *Langmuir*, **27**, 11514 (2011).
- 62) L. Wang, T. J. McCarthy ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 244 (2016).
- 63) Y. Zushi, J. N. Hogarth, S. Masunaga ; *Clean Technol. Environ. Policy*, **14**, 9 (2012).
- 64) A. B. Lindstrom, M. J. Strynar, E. L. Libelo ; *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 7954 (2011).
- ~~~~~