

大面積超撥水表面の開発

Large-scale fabrication of superhydrophobic surface

都市大・理工（院）\*浅川 知彦 都市大・理工（院）荒川 和志

都市大・理工（正）崔 竣豪

Tomohiko Asakawa, Kazushi Arakawa, Junho Choi

Tokyo City University

1. はじめに

冷房をはじめとする空調設備の普及により、建物内で消費される電力の約 20%が冷房用途に割かれ<sup>[1]</sup>、CO<sub>2</sub> 排出量削減の観点から、この莫大なエネルギー消費量が深刻な問題となっている。このような背景から、高効率な Heat Ventilation and Air Conditioning (HVAC) システムが注目を集めている。HVAC システム内のあらゆる設備には熱交換器が組み込まれ、その性能の向上は省エネルギー化に直結する。熱交換器ではチューブ外側を流れる空気とチューブ内部を流れる冷媒との間で熱交換が行われ、チューブ外側にフィンを高密度に取り付けることで伝熱面積を増やす工夫がなされてきた。しかし、空気中の水分が冷却されると、凝縮水滴の被覆膜形成や着霜が生じ、フィン間を閉塞することで熱伝達を妨げる。このような場合、暖房運転を停止し高温の冷媒を供給する方法が取られるが、エネルギー効率を低下させる。したがって、追加のエネルギーを導入することなく、凝縮水滴や霜層の除去を促す機能性表面の開発が不可欠である。水滴に対し高い接触角（一般に 150°以上）と低い付着力を示す超撥水表面は、凝縮水滴の自発的な脱離や、成長した霜層の動的な除去への応用が期待され、様々な超撥水表面が開発されてきた。しかし、従来の超撥水表面のほとんどは大面積の作製が困難であり、また、耐久性も乏しいため、産業への実用化には課題が残る。そこで本研究では、プラズマエッチングとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 膜の蒸着を組み合わせ、大面積作製のための拡張性を有する超撥水表面の創製を試みた。

2. 実験方法

2.1 ブラックシリコンの作製

Si 基板を SF<sub>6</sub>および O<sub>2</sub>を前駆体としてプラズマエッチングすると、保護膜の形成（パッシベーション）と揮発性化合物の生成による浸食（エッチング）が同時進行し、針状構造が発現する<sup>[2]</sup>ことが知られる。また、その構造はブラックシリコンと呼称される。本研究では、パイポラ型プラズマ利用イオン注入成膜 (PBII&D) 法を用い、Ar<sup>+</sup>イオンによるスパッタクリーニング後、プラズマエッチングを行うことでブラックシリコン化することでマイクロスケールの表面構造を作製した。作製条件の詳細は Table 1 に示す。

2.2 PTFE 膜の蒸着

超撥水性の付与には低表面エネルギー化が不可欠であるが、リエントラント構造と呼ばれる逆テーパ形状の設計により、さらに優れた撥水性が得られることが知られている<sup>[3]</sup>。また、低表面エネルギー材料である PTFE は、基板温度を制御しながら真空蒸着すると、ナノスケールの粗さを持つ薄膜を形成する<sup>[4]</sup>。そこで、ブラックシリコンのマイクロ表面構造に、真空蒸着法を用いて PTFE 膜を作成することで、低表面エネルギー化とリエントラント構造の付与を図った。蒸着条件を Fig. 1 に示す。まず、基板を載せたステージを約 10 分かけて 150°Cまで加熱し、その後温度を保った。次に、PTFE 粉末を充填したセルを、ステージ温度が 150°Cに到達した時点から 20 分かけて 500°Cまで加熱し、温度を保った。そして、成膜レート安定後、蒸着を開始した。

2.3 撥水性評価

PTFE 膜を蒸着したブラックシリコンの撥水性を評価するため、接触角の測定を行った。接触角計を用い、5μL 以下のサイズで滴下された超純水に対する接触角を測定した。

Table 1 Etching conditions

Parameter	Sputter cleaning	Plasma etching	
Precursor gas	Ar + H <sub>2</sub> (3%)	SF <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>
Gas flow (sccm)	10	27	7
Treatment pressure (Pa)	0.8	2.0	
Treatment time (min)	30	360	
Positive pulse voltage (kV)	2.0	2.0	
Negative pulse voltage (kV)	-5.0	-1.5	
Pulse frequency (Hz)	4000		
Pulse width (μs)	5		
Delay (μs)	20		

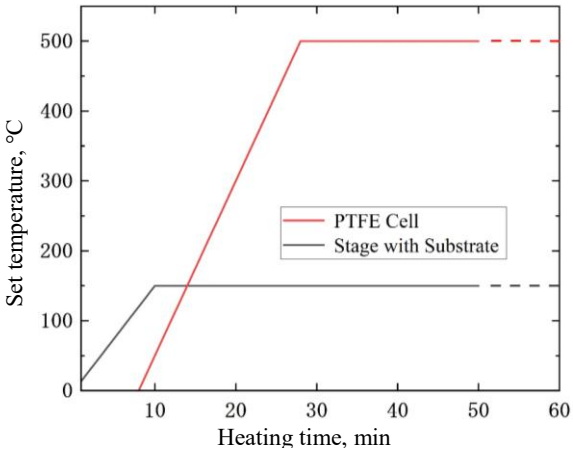


Fig. 1 Heating curves

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 表面構造

Si 基板をエッチングした結果, Fig. 2 (a) に示す高さ 2~4  $\mu\text{m}$ , 構造角度 70~90°の針状構造を有するブラックシリコンが得られた. さらに, ブラックシリコンに対して PTFE 膜を蒸着した結果, 針状構造に対して垂直に起立した PTFE 「ナノスパイク」が発現し, リエントラント構造を形成した (Fig. 2 (b)). なお, 平均的な PTFE の膜厚は約 350nm であった.

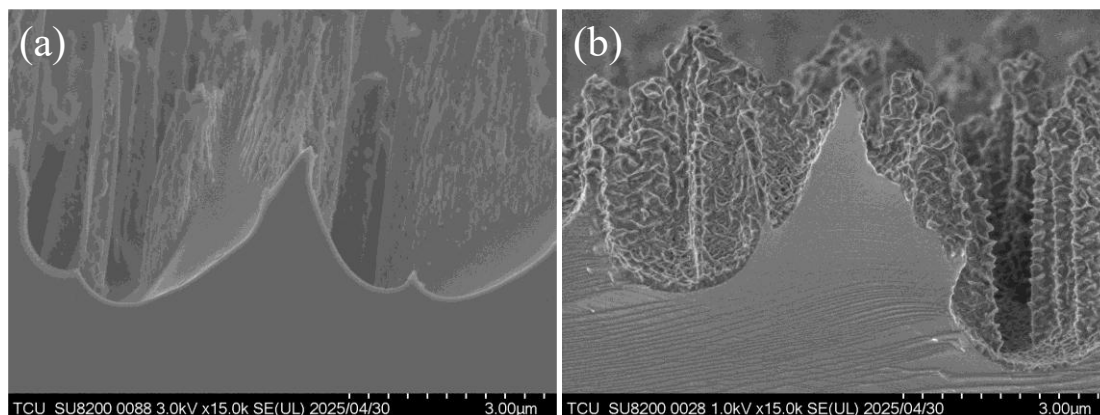


Fig. 2 Cross-sectional view of (a) black Silicon and (b) PTFE-deposited black Silicon

#### 3.2 超撥水性

PTFE 膜を蒸着したブラックシリコンの接触角を測定した結果, 水に対し 165°以上の極めて高い接触角および極めて低い滑落角を示した. この値は, 平滑 PTFE 生材の接触角 (96°) および平滑 Si 基板上に同条件で蒸着した PTFE 膜の接触角 (138°) を大きく上回る. このことは, 上記の高い接触角が, 単なる PTFE 膜による低表面エネルギー化だけでなく, 針状構造とナノスパイクで構成される階層粗さの存在により得られたことを示唆している. Fig. 3 は, 階層粗さが超撥水性の発現に寄与するメカニズムを説明するものである. 針状構造とナノスパイクが形成したリエントラント構造により, オーバーハング角 $\theta_{\text{overhang}}$ は, PTFE 蒸着膜の固有接触角 $\theta_Y$ より小さくなる. この場合, 水滴にはメニスカスにより上向きの毛細管力が働く<sup>[5]</sup>. このように, リエントラント構造をなす階層粗さの存在により, 極めて優れた撥水性が得られたと考えられる.

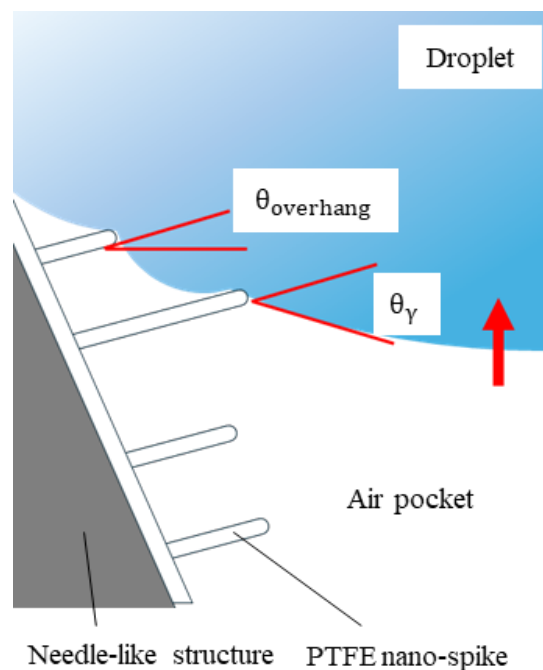


Fig. 3 Mechanism of superhydrophobicity

#### 4. おわりに

ブラックシリコンおよび PTFE 蒸着膜を組み合わせることで超撥水性表面を作製することに成功した. プラズマエッチングによるマイクロ表面構造と PTFE 膜による低表面エネルギー化, さらに PTFE のナノスケールリエントラント構造による結果である. 本研究で示した超撥水表面の作製手法は大面積化に適し, HVAC システム内で用いられる熱交換器をはじめとする産業用途への活用が大いに期待できる.

#### 文献

- 1) International Energy Agency : The Future of Cooling : Opportunities for Energy-efficient Air Conditioning , <https://www.iea.org/reports/the-future-of-cooling> (2018) (参照 2025/07/27).
- 2) M. December, H. Jansen, M. De Boer, & R. Legtenberg : The Black Silicon Method : A Universal Method for Determining the Parameter Setting of a Fluorine-based Reactive Ion Etcher in Deep Silicon Trench Etching with Profile Control, Journal of Micromechanics and Microengineering, 5, 2 (1995) 115-120.
- 3) A. Tuteja, W. Choi, et al. : Designing Superoleophobic Surfaces, Science, 318, 5856 (2007) 1618.
- 4) H. Usui, H. Koshikawa, & K. Tanaka : Effect of Substrate Temperature on the Deposition of Polytetrafluoroethylene by an Ionization-assisted Evaporation Method, Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, 13, 5 (1995) 2318-2324.
- 5) H. Li, Q. Jin, H. Li, et al. : Transparent Superamphiphobic Material Formed by Hierarchical Nano Re-entrant Structure, Advanced Functional Materials, 34, 3 (2024) 1-8.