

ナノレベルの表面処理による濡れ性の制御

於 第3回バイオ超音波顕微鏡研究会

YKP仙台カンファレンスセンター

2013/11/23

八木橋 信

名古屋市工業研究所

名古屋市工業研究所の紹介



「名古屋市工業研究所では、
中小企業の方々の生産技術の向上、
研究開発などを積極的に
支援する業務を行っております。」

- ・ 約80名の研究員
- ・ 技術相談、依頼分析、受託研究、研修等……



成果活用型共同研究

「ナノ技術を用いた表面機能化についての研究」



先端技術連携
リサーチセンター
(財)名古屋産業振興公社



産業技術総合研究所
中部センター



名古屋市工業研究所

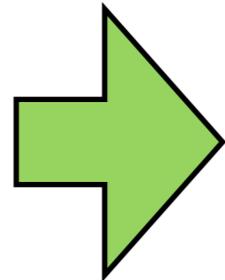


シーズの活用がミッション



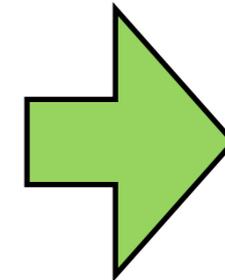
産業技術総合研究所
中部センター

シーズ



名古屋市工業研究所

活用



中小企業へ



先端技術連携
リサーチセンター
(財)名古屋産業振興公社



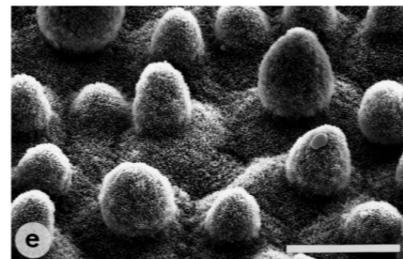
ナノレベルの表面修飾

材料表面の濡れ等の特性は表面のわずか数nmで決まる

→ 表面を修飾する官能基(-OH, -CH₃, -CF₃, -COOH...) により特性を制御できる



- 液滴(水/油)の滑落性を高めるための動的濡れ性の制御
- 防汚、防食 - 主に疎水化
- 防曇、測定の高精度化のための親水(油)化 - 主に親水化



SEM Image: W.Barthlott, C. Neinhuis, Planta(1997)

フラットな面への処理を対象

$$\theta_A/\theta_R = 156^\circ/151^\circ$$



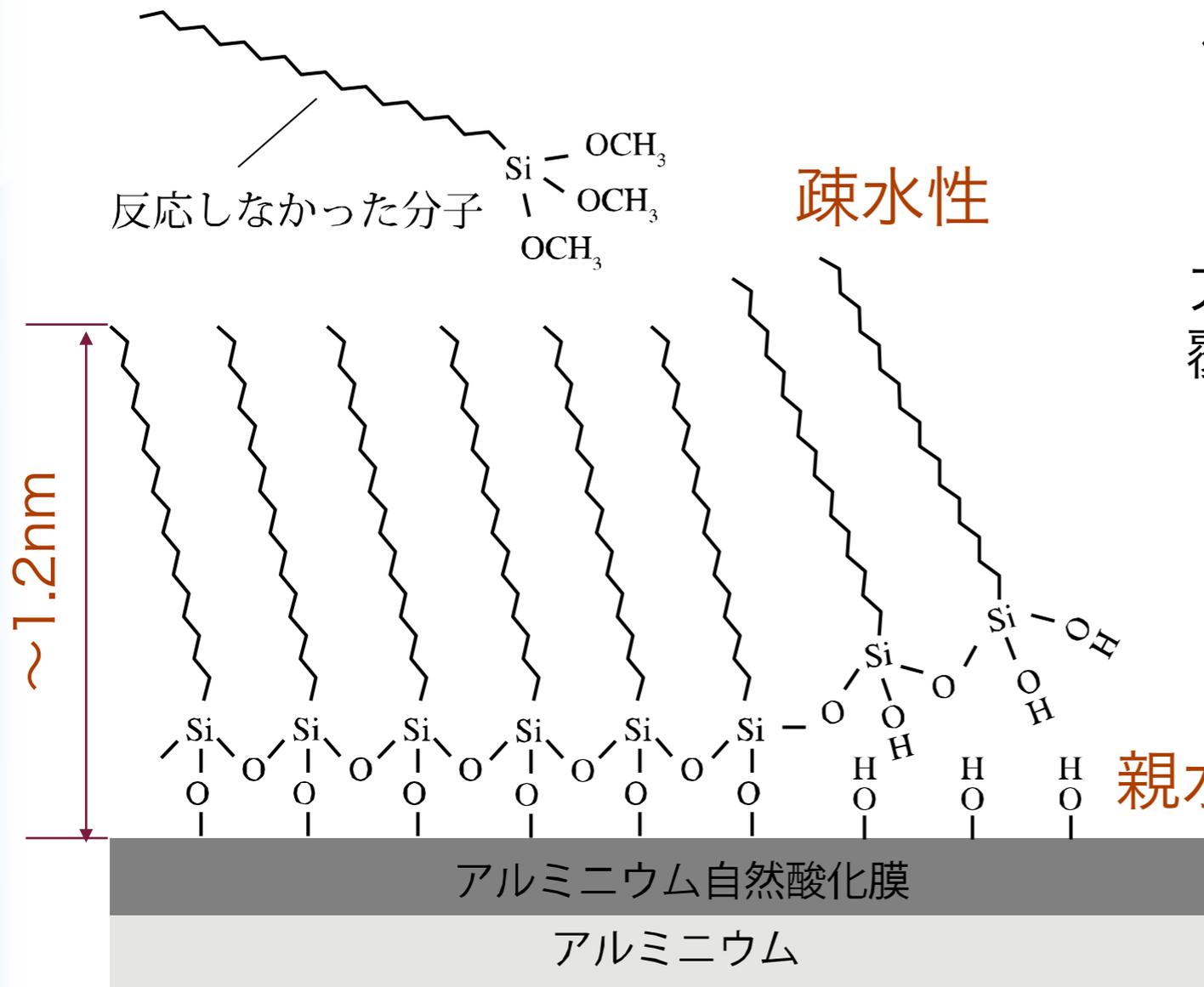
疎水化

例えば、疎水性官能基($-\text{CH}_3$) による



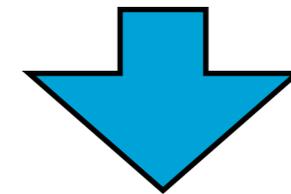
単分子膜を用いた表面修飾

シランカップリング剤等による単分子膜の形成



例： n-octadecyltrimethoxysilane
(OTMS : $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{17}\text{Si}[\text{OCH}_3]_3$)

アルミニウム自然酸化膜の表面が分子に覆われると、自動的に反応が止まる。



膜厚を制御する必要がない！

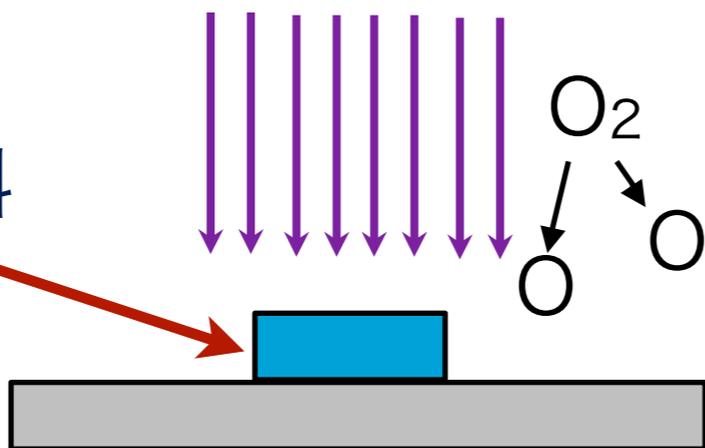
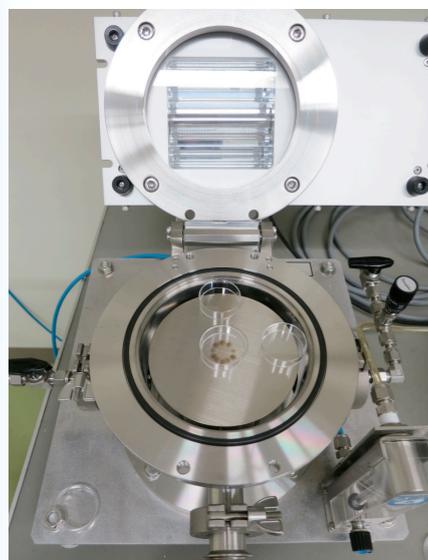


気相法による単分子膜の形成

OTMS単分子膜被覆処理

真空紫外光(VUV: 172nm)

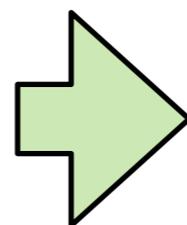
処理試料



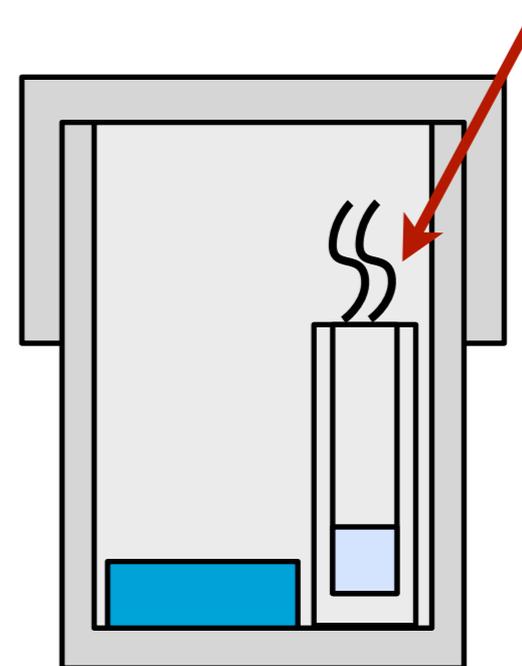
$1 \times 10^3 \text{ Pa} / 30 \text{ min.}$

処理試料を洗浄

表面が親水化



OTMS蒸気



$150^\circ \text{C} / 3 \text{ h}$

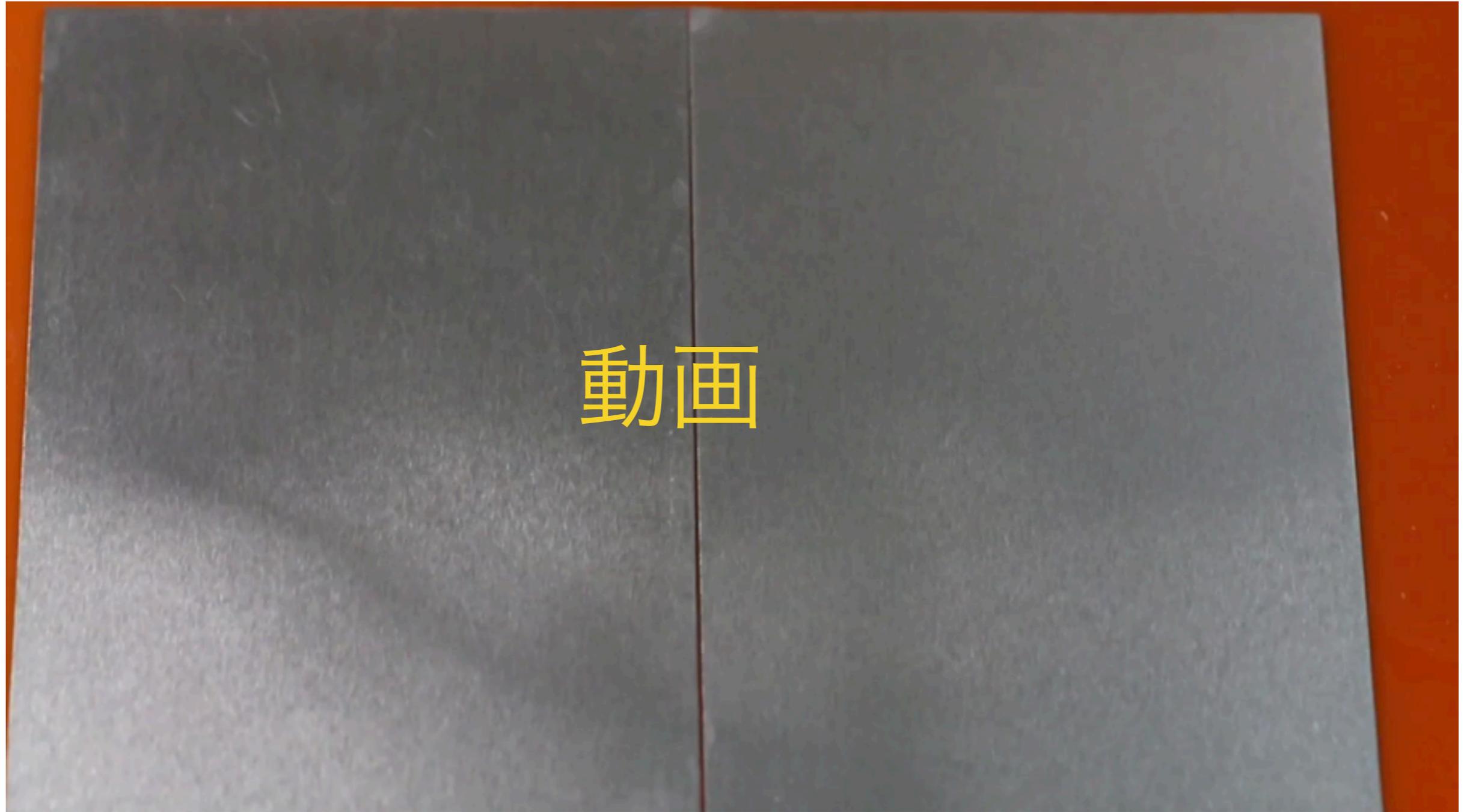
気相法処理(N₂雰囲気)

疎水化

低コストで低環境負荷



OTMSで修飾した表面



動画

VUV洗浄のみ

VUV洗浄後OTMSで修飾

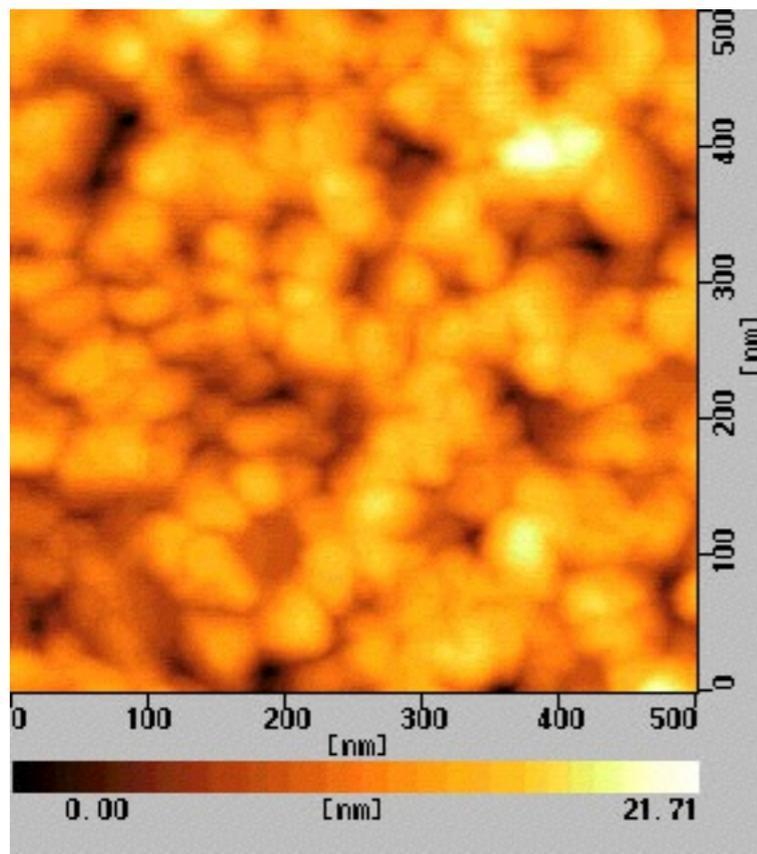


アルミミラーへの応用

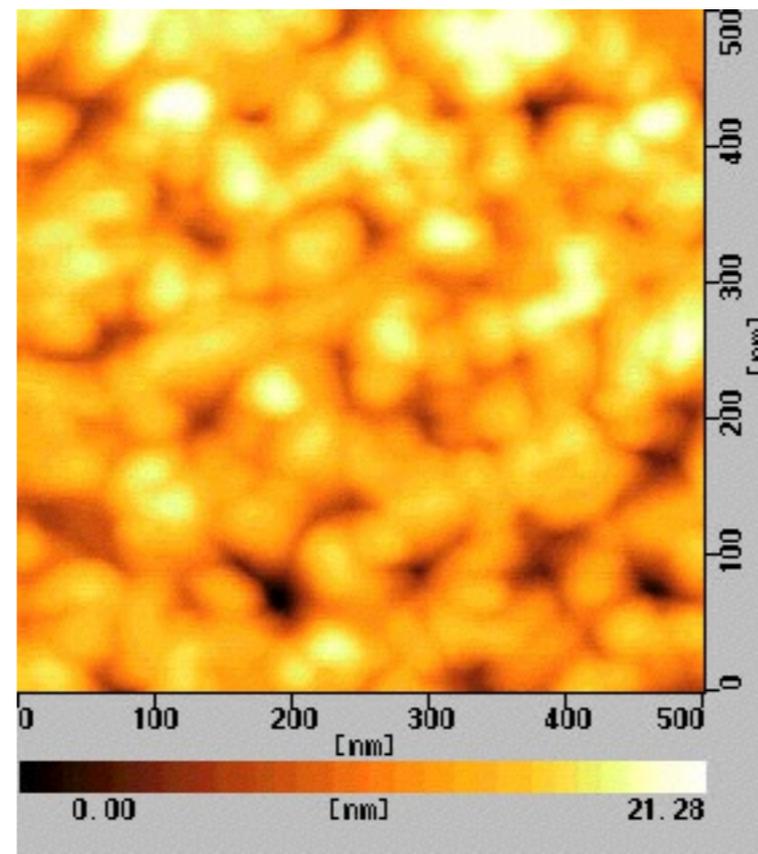
Alミラー: シグマ光機(株)社製 25mm×25mm×5mm, 面精度 $\lambda/4$
 (Alのみ: 未処理, OTMS単分子膜被覆 / MgF₂被覆)

DFM(Dynamic Force Mode)による観察

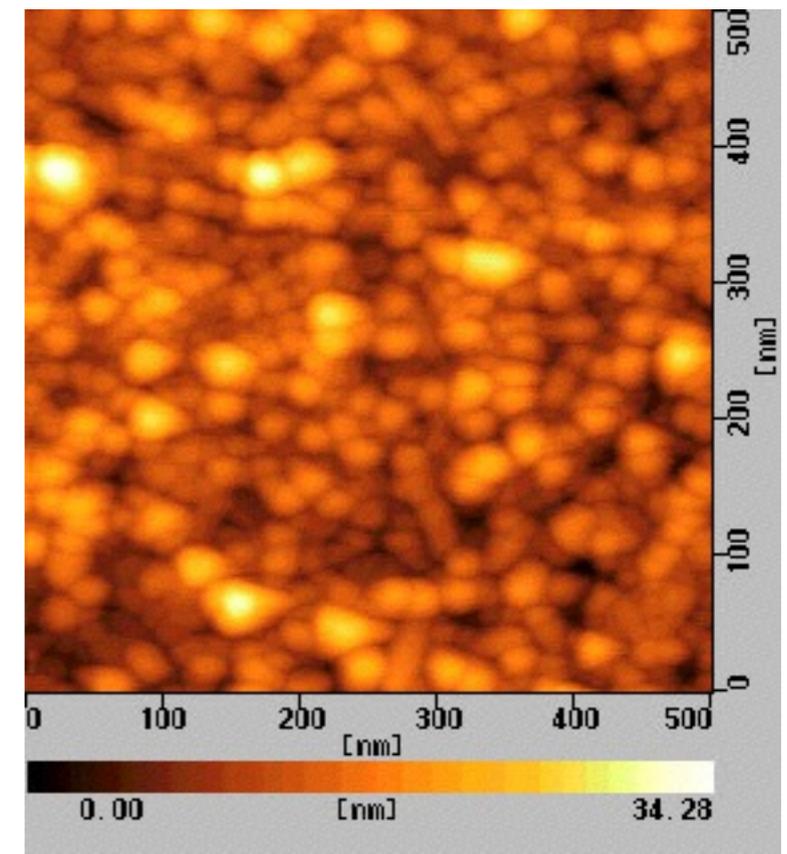
エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)社製、SPA-400



未処理(Al)



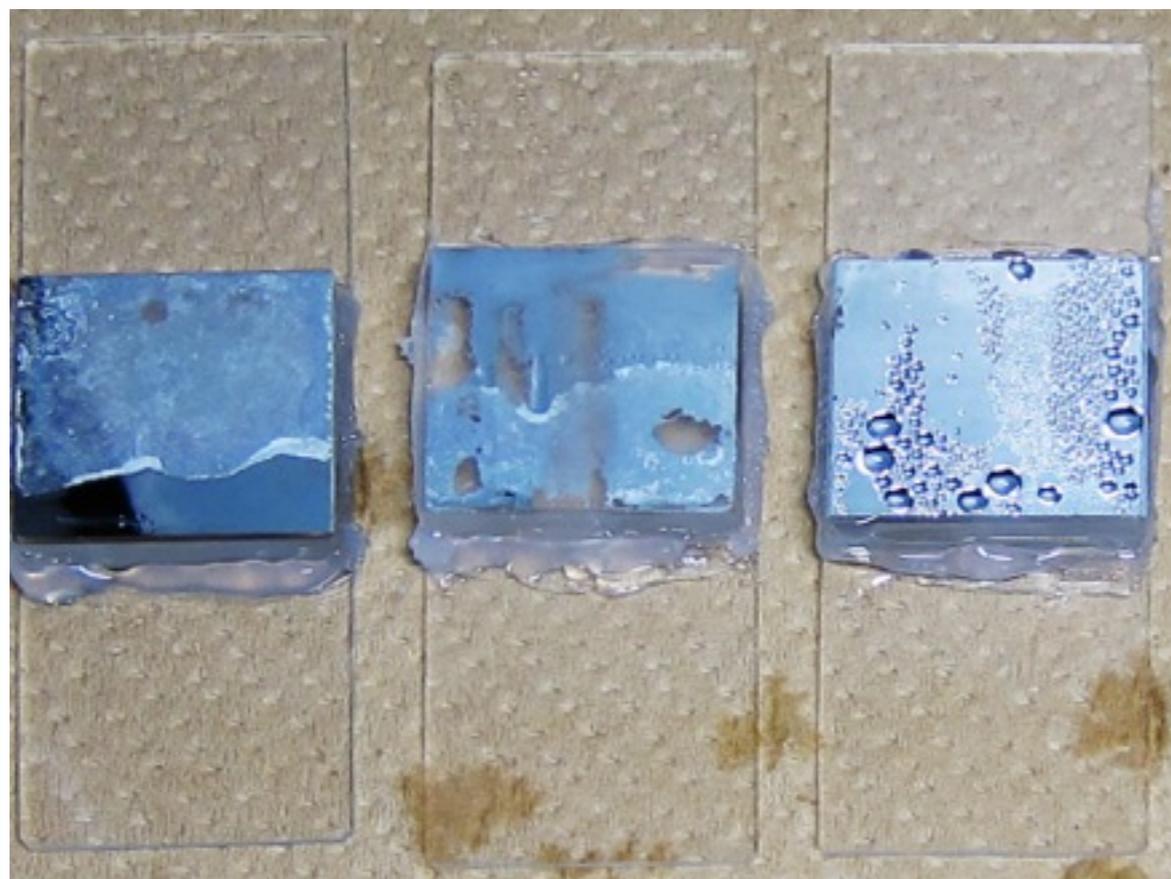
OTMS単分子被覆



MgF₂被覆



耐食性試験(中性塩水噴霧試験)



未処理

MgF₂

OTMS

OTMS

未処理

MgF₂

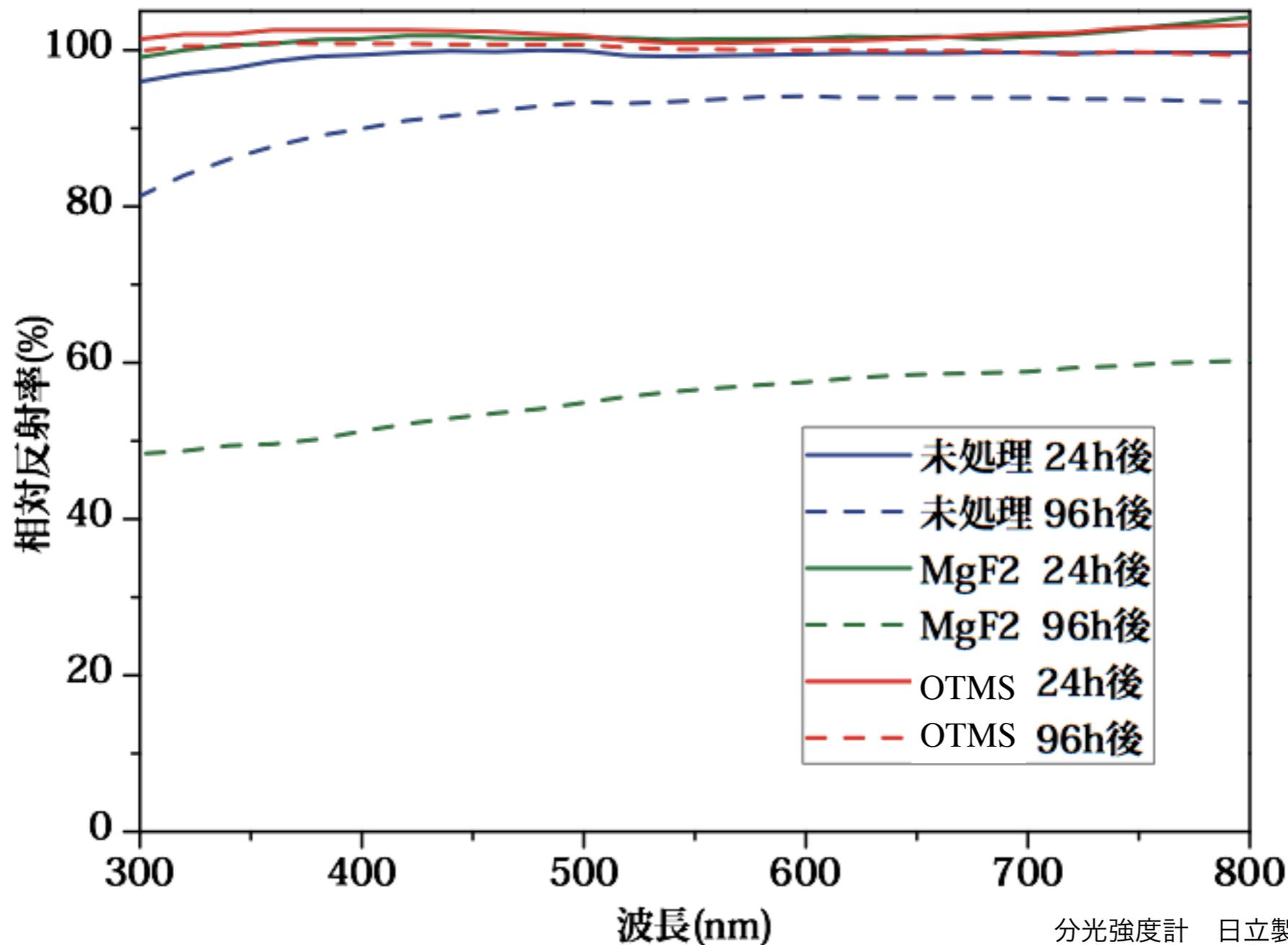
塩水噴霧試験機から取り出し直後

超純水30秒洗浄・N₂ブロー後

OTMS単分子膜被覆したミラーでは
96時間後でも光沢を維持



分光反射強度の変化



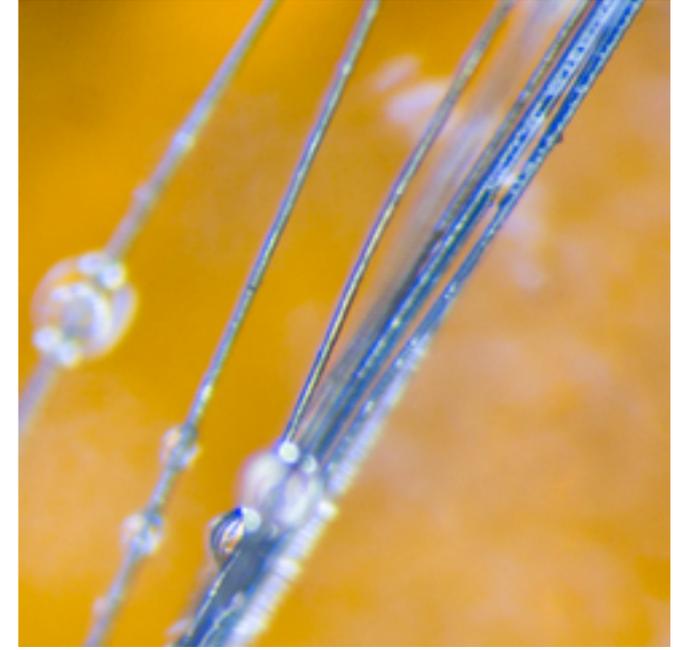
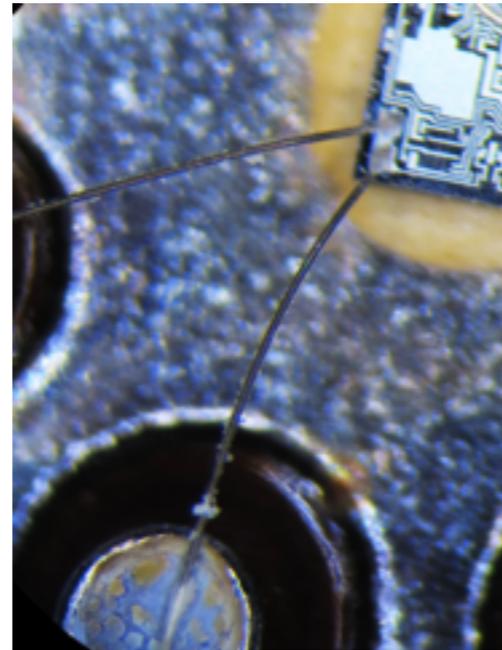
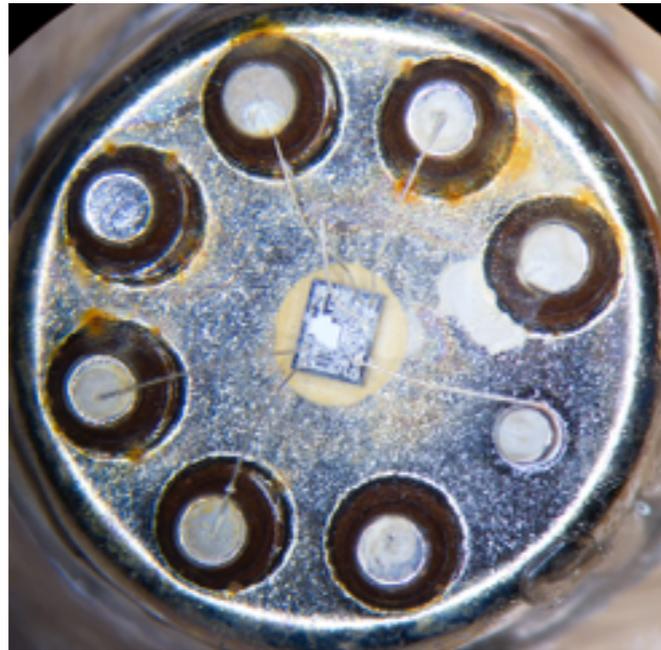
分光強度計 日立製作所製/340S

OTMS単分子膜被覆したAlミラーは劣化しない

特願2010-054593



その他-IC用配線への応用



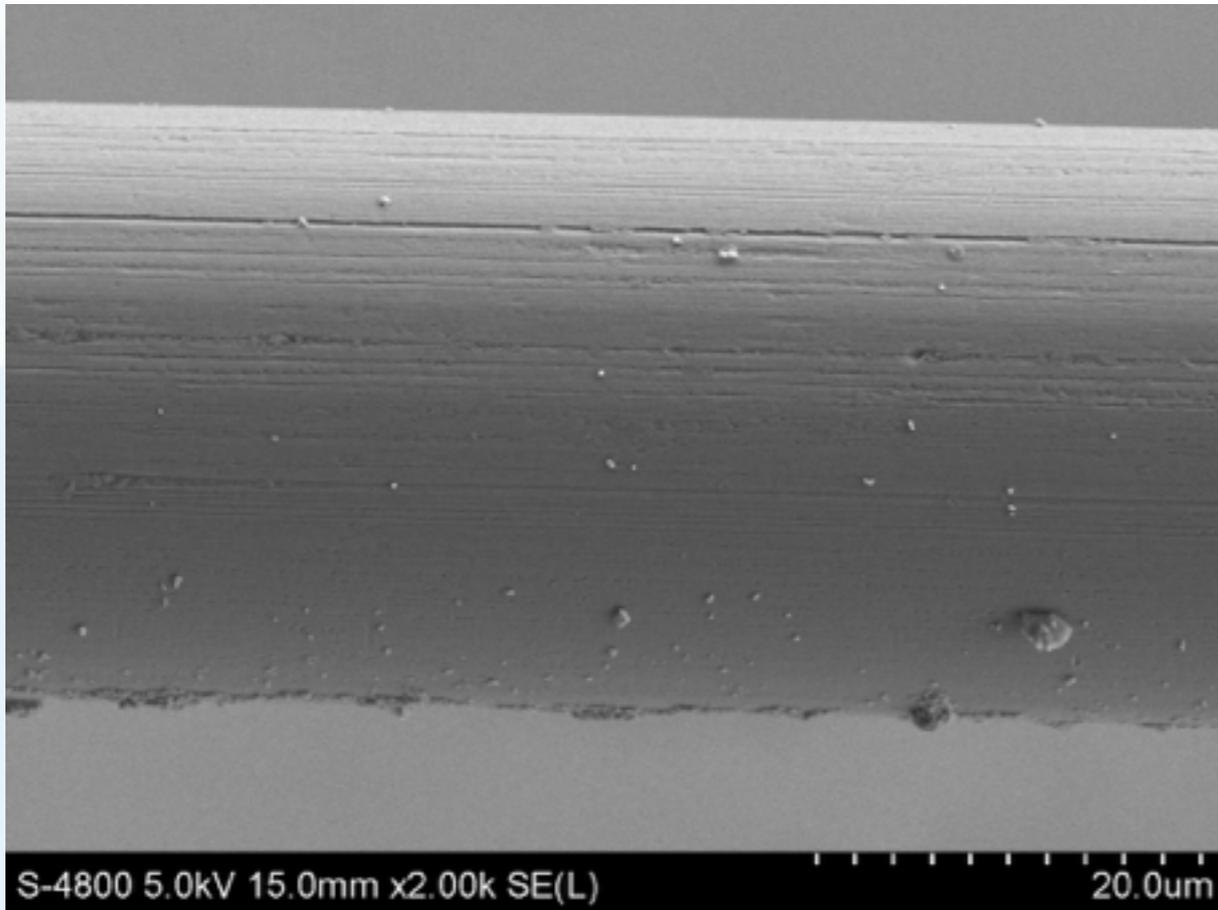
未処理



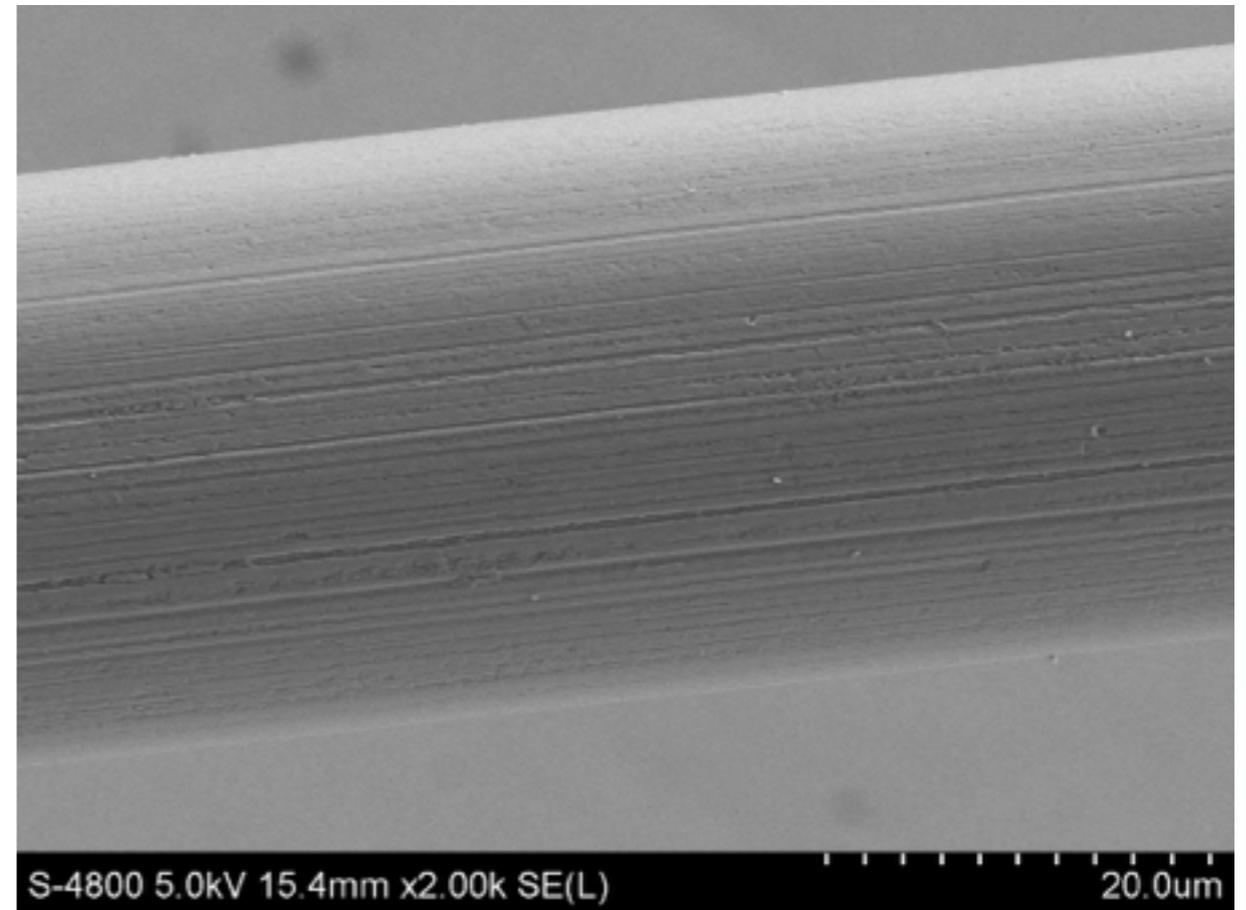
OTMS単分子膜被覆済



分子膜処理前後の表面



未処理



OTMS単分子膜被覆処理後

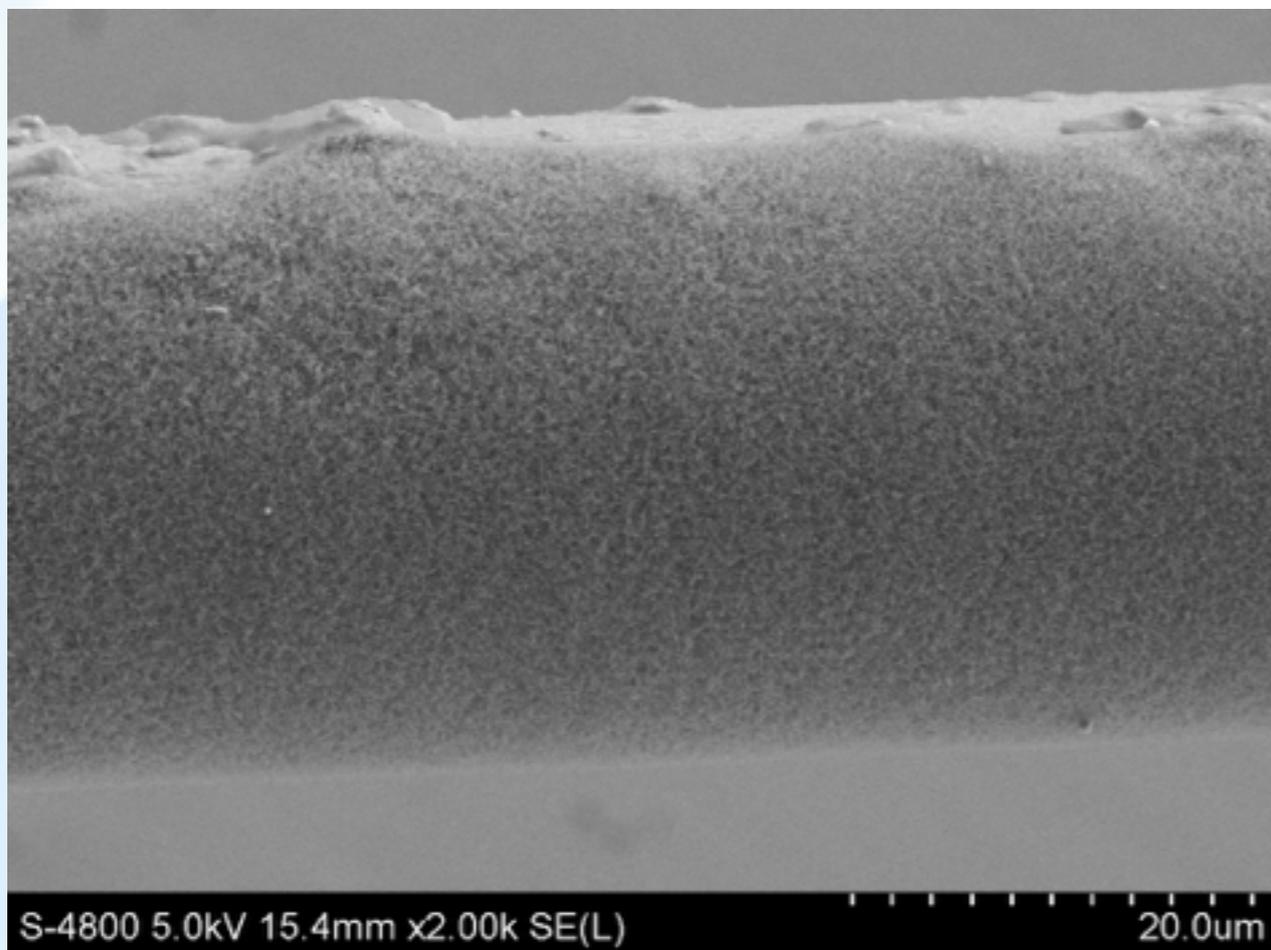
撮影: 名市工研 - 加藤雅章

OTMS単分子膜被覆処理による変化はない

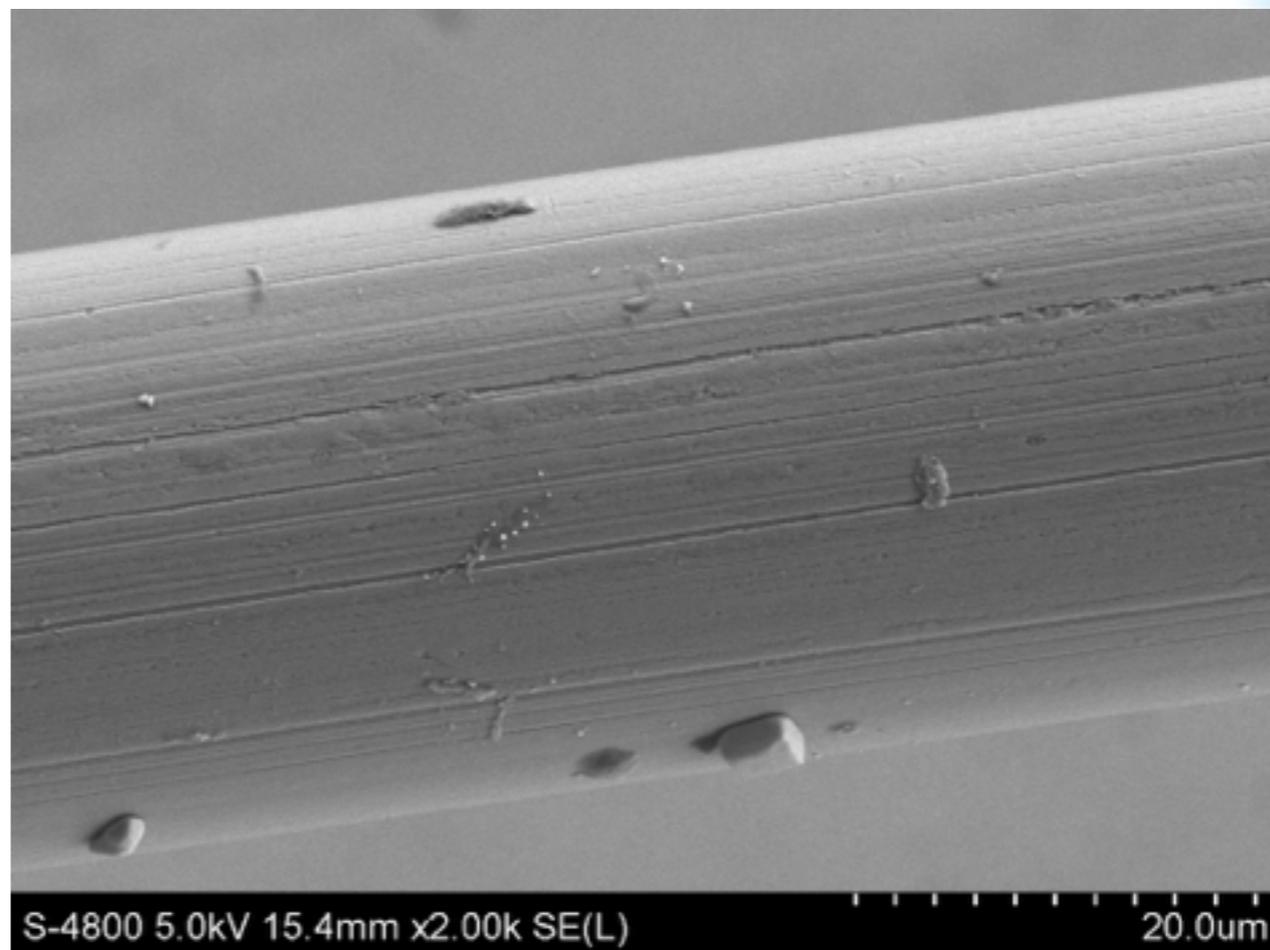


塩水噴霧試験の結果(SEM観察)

塩水噴霧試験(96時間)後のSEM画像



未処理



OTMS単分子膜被覆済

撮影: 名市工研 - 加藤雅章

OTMS単分子膜被覆Al合金ワイヤは腐食なし

特願2011-032726

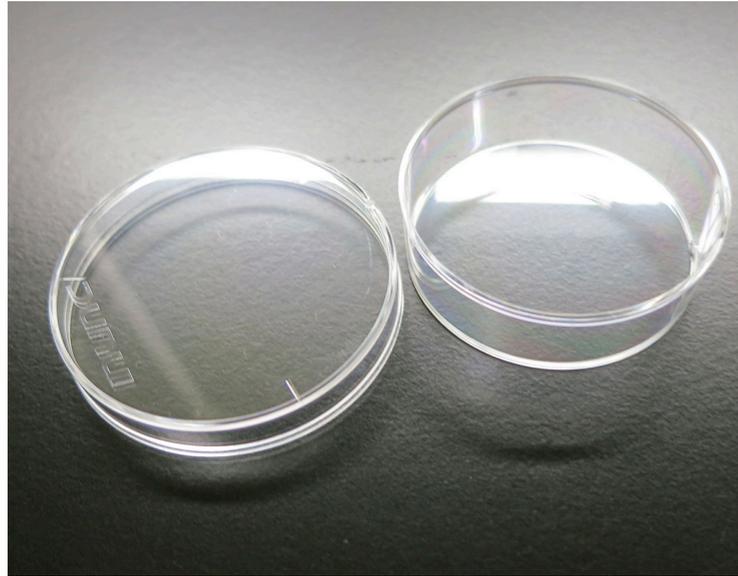


親水化

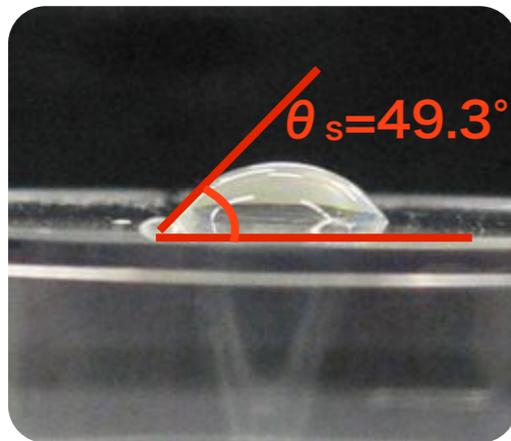
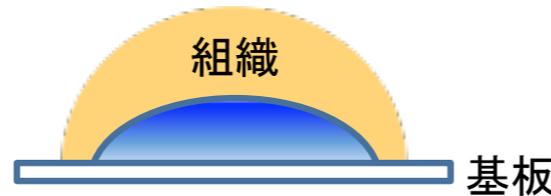
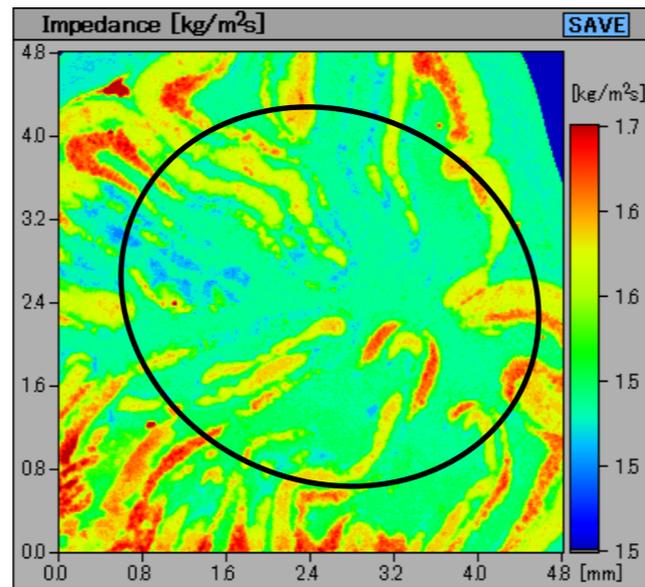
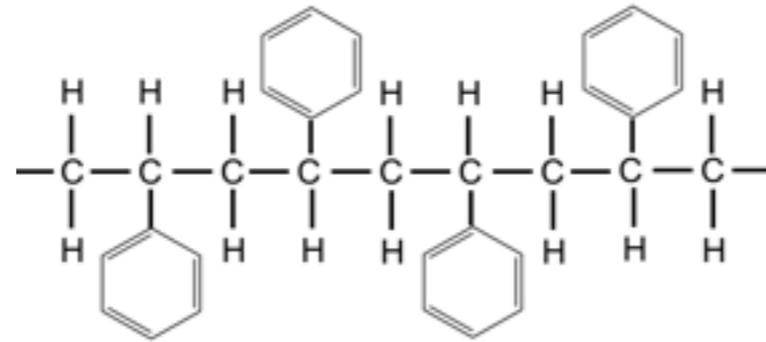
親水性官能基(-OH, -COOH) による
ポリスチレンの親水化



ポリスチレンは疎水性

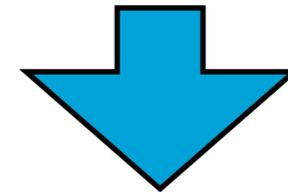


NUNC社製シャーレ

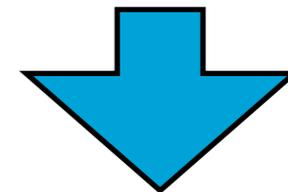


ポリスチレンの文献値は $\theta_s \sim 90^\circ$
 → これでも既に親水化処理済み？

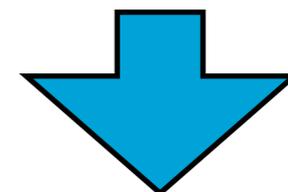
基板と組織の間に水



組織が浮き、密着性低下



画像に「抜け」が発生



測定結果がばらつく

ポリスチレン基板の表面を親水化する必要性



ポリスチレンの親水化



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Colloid and Interface Science 278 (2004) 383–392

JOURNAL OF
Colloid and
Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis

The hydrophilization of polystyrene substrates by 172-nm vacuum ultraviolet light

産総研のシーズ

Atsushi Hozumi^{a,*}, Hironobu Inagaki^b, Tetsuya Kameyama^a

^a National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (AIST), 2266-98, Anagahora, Shimo-shidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan

^b Department of Industrial Chemistry, Chubu University, 1200 Matsumoto-cho, Kasugai 487-8501, Japan

Received 5 January 2004; accepted 1 June 2004

Available online 17 July 2004

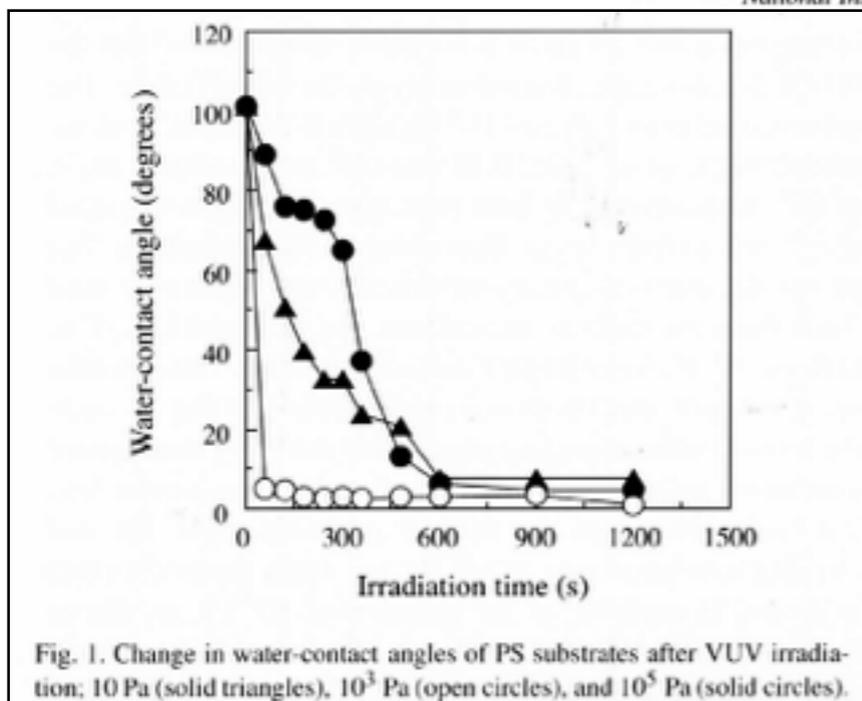


Fig. 1. Change in water-contact angles of PS substrates after VUV irradiation: 10 Pa (solid triangles), 10³ Pa (open circles), and 10⁵ Pa (solid circles).

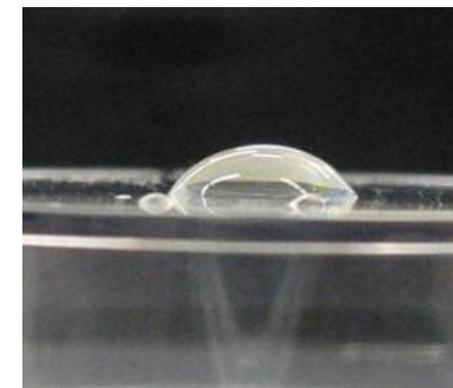
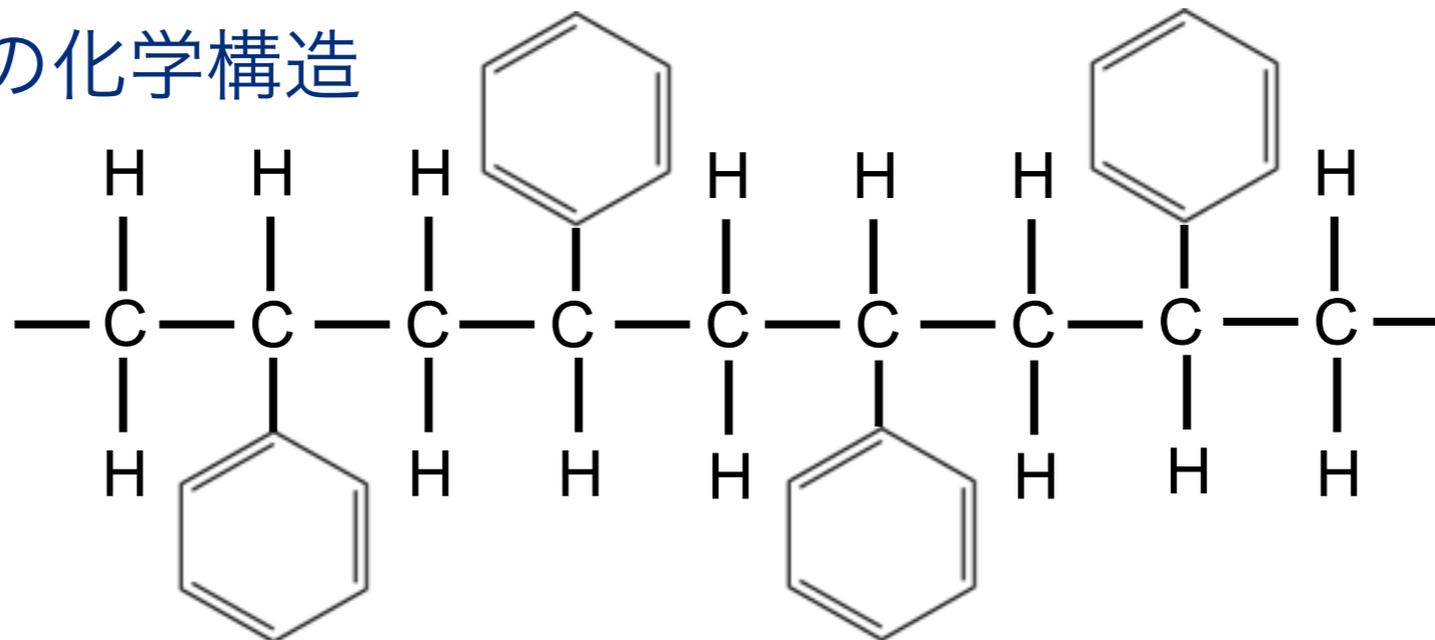
describes the photochemical surface modification of polystyrene (PS) substrates using vacuum ultraviolet (VUV) light 172 nm. We have particularly focused on the effects of atmospheric pressure during VUV irradiation on the obtained surface's wettability of the wettability, in addition to its chemical structure, morphology, and photooxidation rate. Samples were photoirradiated with VUV light under pressures of 10, 10³, or 10⁵ Pa. Although, in each case, the originally hydrophobic PS surface became highly hydrophilic, the final water-contact angle and photooxidation rate depended on the atmospheric pressure. The samples treated at 10 Pa were

大気圧下でのVUV(172nm)照射による親水化

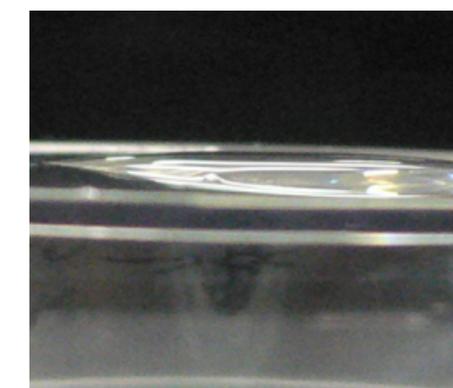
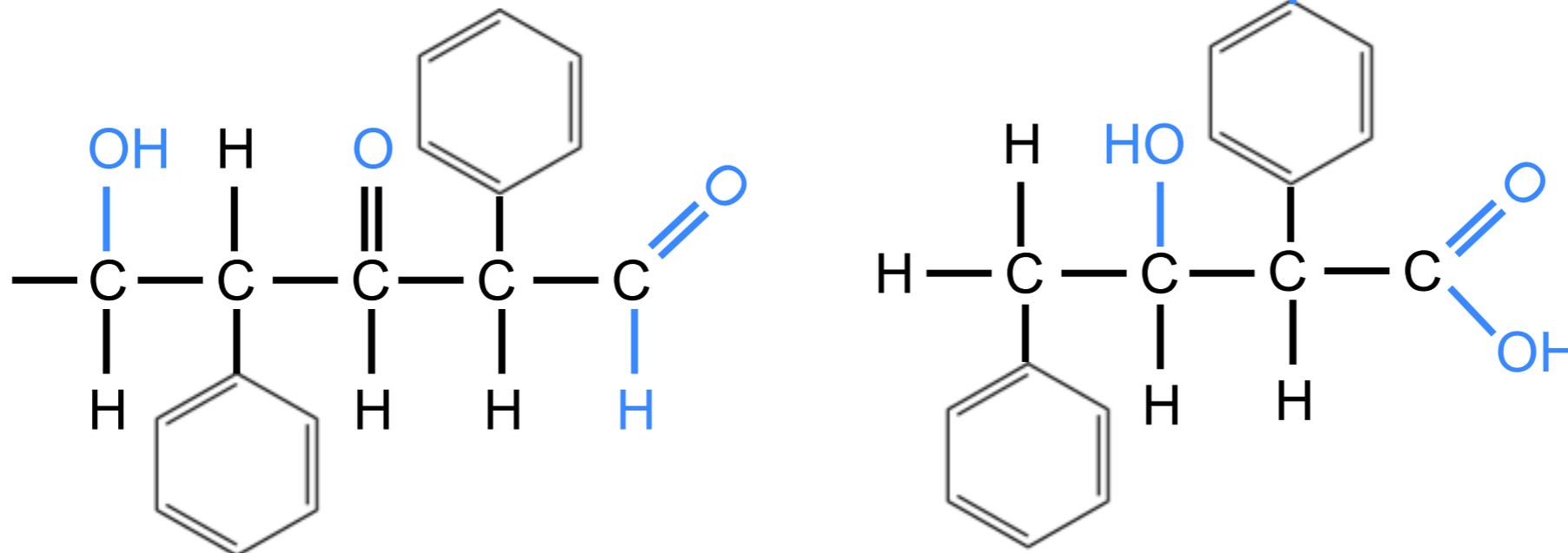
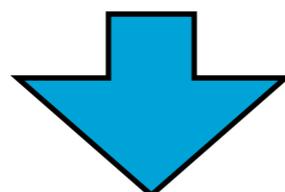


親水化のメカニズム

ポリスチレンの化学構造



VUV(172nm)照射
高エネルギーのOイオン



VUV照射でポリスチレンに親水基が付与される



親水化したシャーレ



未処理のポリスチレンシャーレ

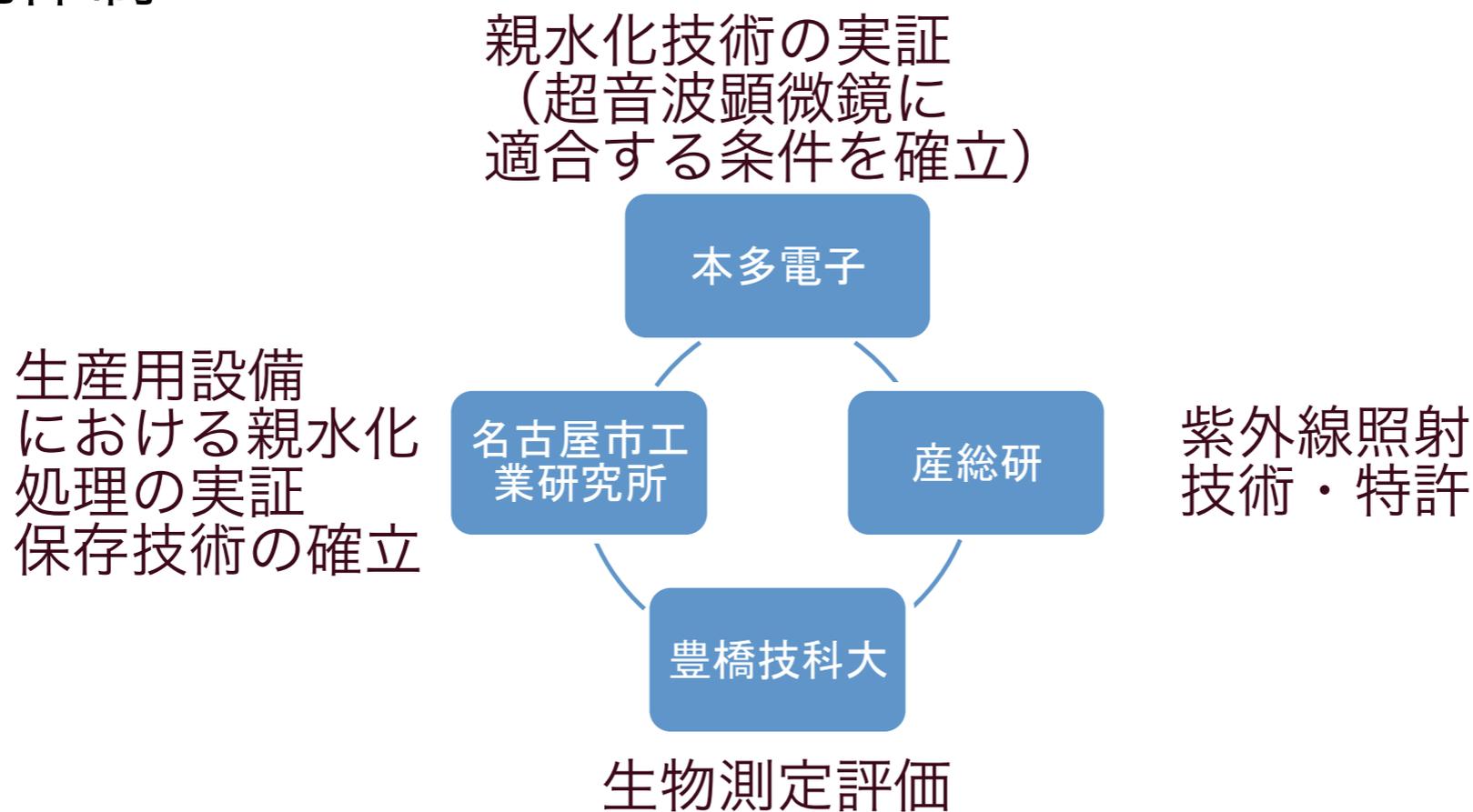
親水化ポリスチレンシャーレ



競争的資金への応募

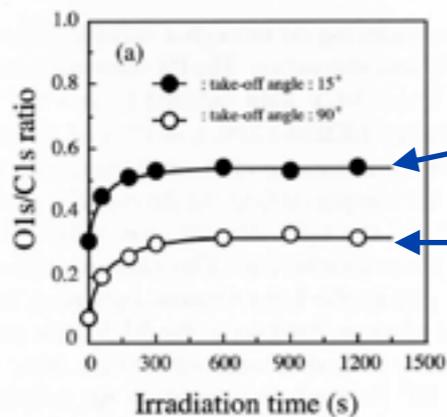
H24年度 地域中小企業イノベーション創出実証研究補助事業 採択

- ◇ テーマ名：術中迅速診断を可能にする革新的な超音波顕微鏡：
超耐久性親水ポリスチレン基板の開発
- ◇ 課題：親水性が高く、3ヶ月以上保存でき、低コストで、
安定的に量産できるポリスチレン基板を供給できること
- ◇ 研究体制：



VUV装置と処理条件

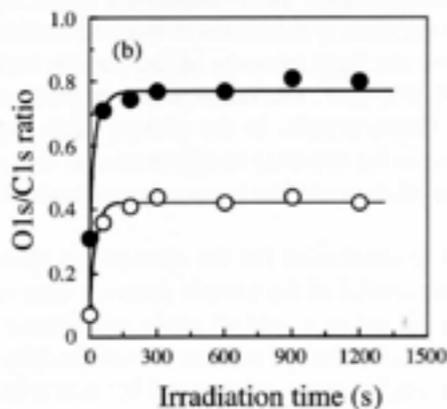
10Pa



take off angle 15°

take off angle 90°

10³Pa



10⁵Pa

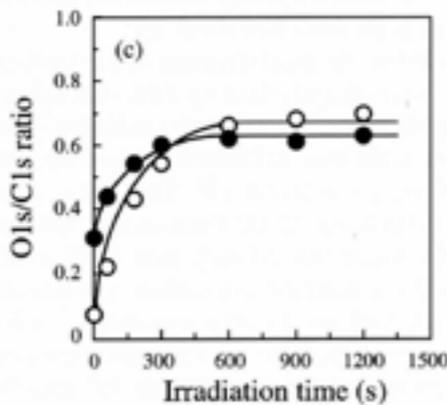


Fig. 2. Variation of the O1s/C1s ratio of VUV-irradiated PS substrates as measured by XPS; (a) 10 Pa, (b) 10³ Pa, and (c) 10⁵ Pa.

XPSによるO1s/C1s比

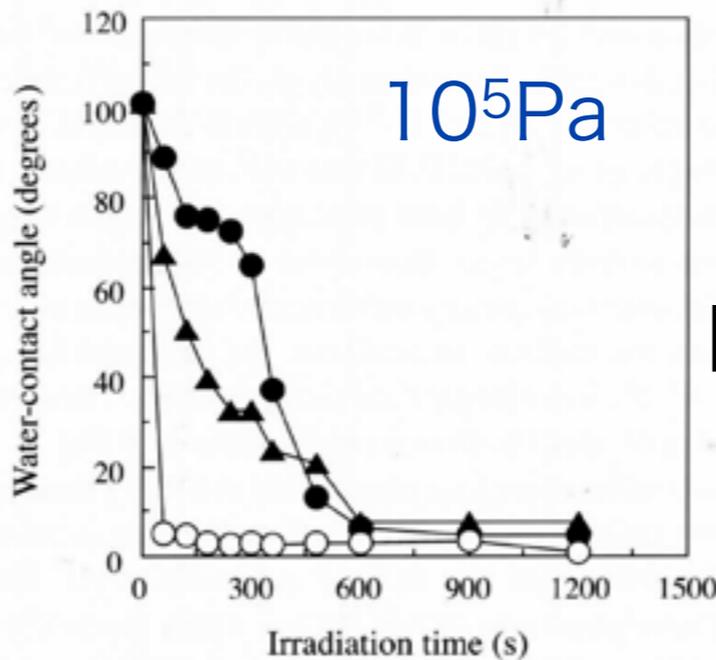
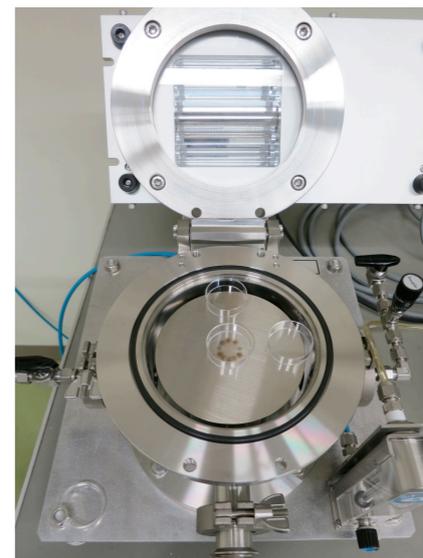


Fig. 1. Change in water-contact angles of PS substrates after VUV irradiation; 10 Pa (solid triangles), 10³ Pa (open circles), and 10⁵ Pa (solid circles).

照射時間と接触角(水)

大気圧(10⁵Pa)下で10分以上



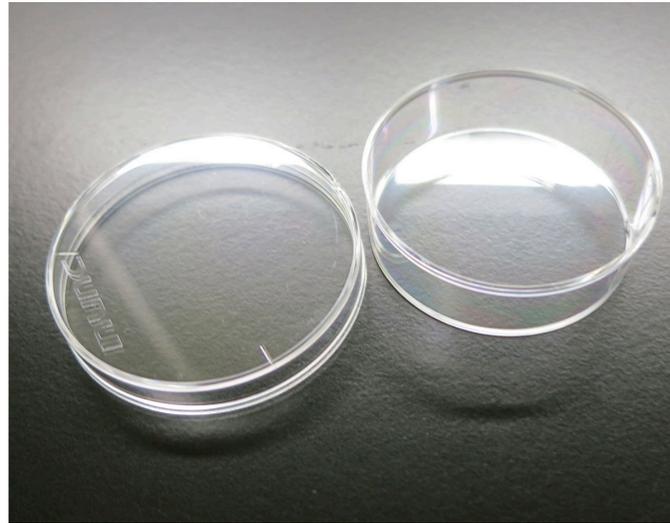
研究用VUV装置



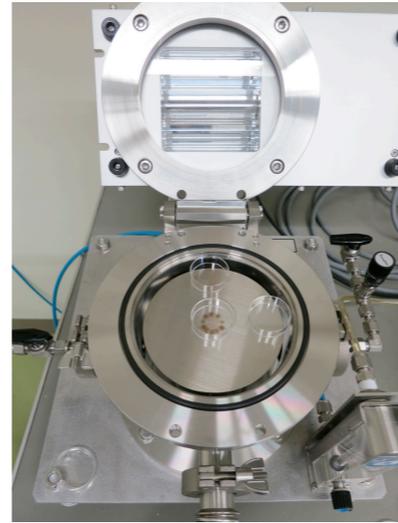
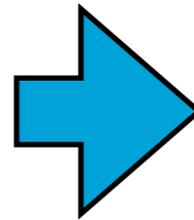
生産試験用VUV装置



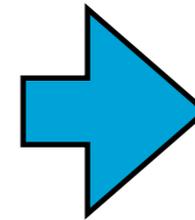
常温での保存(3ヶ月)



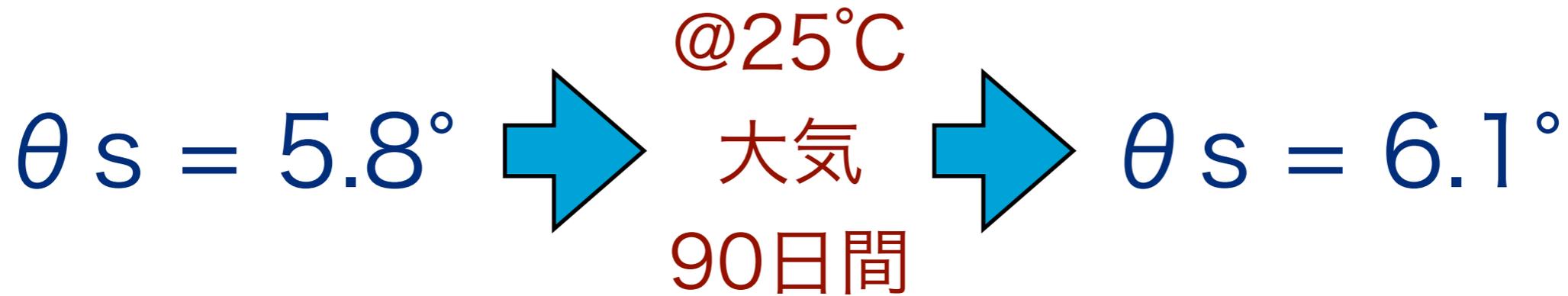
NUNC社製ペトリディッシュ



VUV 20min.



PFA容器に封入



常温(25°C)では密閉下で親水性を90日間維持



過酷な保存状態の検討



食品用真空パックにより密封したシャーレ

表1 悪条件で長期保存したシャーレの接触角

パック状態	高湿度	大気圧	真空
未処理シャーレ(疎水性)	N/A	49.3°	N/A
70℃で1週間保存後	73.9°	32.8°	17.6°
80℃で1週間保存後	77.4°	48.2°	38.1°

真空状態で常温で保存



まとめ

材料表面の濡れ等の特性は表面の数nmの状態が決まる

- ・ポリスチレンシャーレ表面をVUV(172nm)で処理し高い親水性を実現した(-OH, -COOH等の付与)
- ・生産に適したポリスチレンシャーレの処理条件決定(大気圧/VUV:172nm/>15min)
- ・親水化ポリスチレンの長期保存性を検討(90days @ 25°C / 密閉)
- ・高温時(>50°C)での疎水性の回復を確認

- ・より高い親水性のため、シリカ(SiO₂)等の表面修飾を検討中

