

平成21年 5月21日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19860092
 研究課題名（和文） バイオデバイスを目指した水滴吸着性超撥水基板の創製
 研究課題名（英文） Fabrication of a water droplet adhesive superhydrophobic substrate for biodevices
 研究代表者
 石井 大佑（ISHII DAISUKE）
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教
 研究者番号：60435625

研究成果の概要：ポリスチレン自己組織化ハニカム構造中に金属ニッケルを位置選択的に無電解めっきにより析出させた後、剥離処理をすることで撥水性と吸着性を共に有する機能性超撥水膜を作製した。無電解めっき条件を変えることで、得られた超撥水表面における微小液滴の滑落する状態と吸着する状態とを創り分けることができた。また、金属ドメインの水に対するぬれ性を電氣的に制御することで、滑落状態と吸着状態のスイッチングができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：超撥水、自己組織化、めっき、吸着、水滴、ぬれ性、エレクトロウエットイング、ハニカム

1. 研究開始当初の背景

(1) 超撥水表面

超撥水表面は、水との高い接触角（150度以上）という特徴を利用し、着雪・着氷防止コーティングや超防汚コーティングなどの各種コーティング、エレクトロニクス分野における高耐食性処理など、幅広い分野で展開されている。これらの多くが、強力な撥水性を必要としているため、より高い接触角を得るための研究が数多く報告されている。これまでに、固体表面のナノ構造を制御し、直径6ナノメートルのピン構造をもつ基板にお

いて、178度という高い接触角をもつ超撥水表面が報告されている。

(2) 吸着性超撥水表面

超撥水表面の新規展開として、水滴吸着性を有する超撥水表面が報告されている。疎水性高分子からなる超撥水表面に、微小チューブ構造由来の毛管力を付与している。水滴吸着性を活かし、バイオセンシングやマイクロリアクター等の、超撥水表面上での水滴操作が期待されている。

しかし、既報の吸着性超撥水基板の水滴吸

着力は、構造特有の性質である毛細管現象を利用して、構造を変えるなければ、吸着性の有無を調節できない。すなわち、外部刺激に反応させて吸着性を制御することは困難である。

2. 研究の目的

本研究では、水滴吸着性の外場応答制御可能な超撥水表面を、疎水性高分子からなる超撥水構造と親水性かつ外場応答可能な金属材料を複合させることにより、実現することを試みた。具体的には、ポリスチレン自己組織化ハニカム構造中に金属ニッケルを位置選択的に無電解めっきにより析出させた後、剥離処理をすることで撥水性と吸着性を共に有する機能性超撥水膜を作製した。得られた機能性超撥水膜の電場印加に伴うぬれ性の違いを利用した吸着性の制御を実現し、バイオデバイスとしての応用展開を目指した。

3. 研究の方法

(1) 基板の作製と物性評価

既報 (H. Yabu and M. Shimomura, *Langmuir*, **21**(5), 1709 (2005)) に従い、規則的な直径 $7\mu\text{m}$ の空孔を有するポリスチレンハニカム膜を作製した (図 1a)。次に、無電解めっきの触媒である塩化パラジウムを 0.5mM 含む $0.05\sim 0.1\text{wt}\%$ の 54%四級化ポリ 4 ビニルピリジン水溶液に浸し、適温まで加熱した後、無電解ニッケルめっきした。得られた金属被覆ハニカム膜の金属面にエポキシ樹脂を塗布し、アクリル基板に固定後、剥離処理により金属ドメインが分布した高規則構造体を作製した。

作製した基板の撥水性を水との接触角測定、吸着性を水滴の滑落角測定により評価した。水滴量依存性や金属分布依存性も検討した。

(2) 吸着性の電場応答性

作製した基板の吸着性を電場応答により変化させた。作製した基板をアノード電極、白金をカソード電極、金を参照電極、 0.01mM の塩化ナトリウム水溶液を電解液とした。液滴吸着力の印加電圧依存性を検討した。

4. 研究成果

(1) 高吸着性超撥水基板

54%四級化ポリ 4 ビニルピリジンと塩化パラジウムの混合溶液を触媒液に利用し、無電解ニッケルめっきすると、ハニカム孔の一部は貫通し、大部分は覆われたニッケル被膜がハニカム膜上に得られた (図 1b)。剥離処理後は金属エッジが分布している高分子ピラー構造が得られた (図 1c)。これは、無電解めっき時にハニカム孔を貫通していた部分が、剥離処理後に金属エッジを形成していた

ためである。無電解めっき時のハニカム孔の貫通部の分布を触媒液の水溶性高分子濃度により制御することで金属エッジの分布を調節できる。

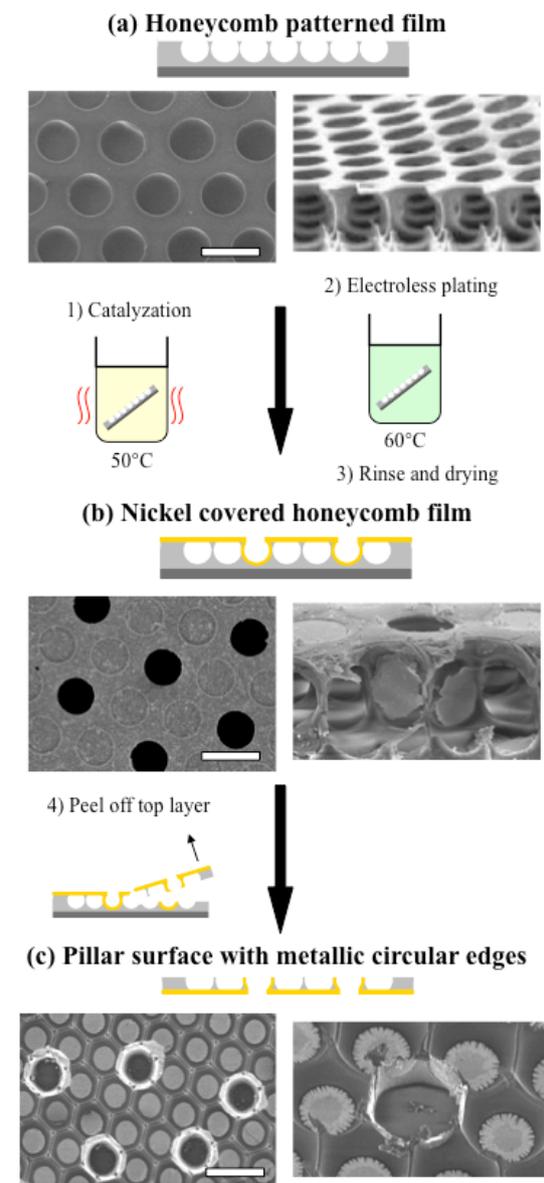


図 1. 作製スキームとその過程における表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像。(スケールバー: $10\mu\text{m}$)

得られたハニカム孔へ金属被膜貫通分布密度の異なるニッケル被覆ハニカム膜の SEM 像を図 2 に示した。水溶性高分子である 54%四級化ポリ 4 ビニルピリジンの濃度を $0.1\text{wt}\%$ と高くすると、ハニカム孔へ触媒液は浸入することなく、全面を被覆したニッケル被膜が得られた。剥離処理後は、金属エッジは存在していなかった。水溶性高分子濃度を薄くするにつれ、ハニカム孔へ触媒液が浸入するようになり、 $0.05\text{wt}\%$ では 18% のハニカム孔を触媒液が貫通していた。剥離処理後の金

属エッジの密度も、その割合を反映しているため、親水性の金属エッジの多く分布した高分子ピラー構造体を得られた。

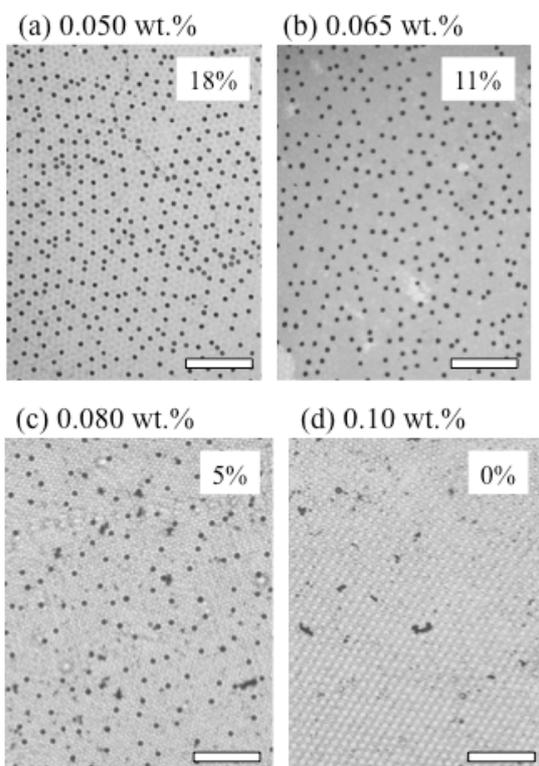


図 2. ハニカム孔へ金属被膜貫通分布密度の異なるニッケル被覆ハニカム膜の SEM 像。(スケールバー：100μm)

金属エッジ密度が 0% の高分子ピラー構造のみからなる基板は、静的接触角が 160 度以上、滑落角 5 度以下の超撥水表面であったのに対し、金属エッジ密度が 18% の多くの親水性ドメインが分布している基板は、静的接触角が 150 度以上の超撥水表面でありながら、基板を 90 度、さらには 180 度と反転させても水滴は滑落しなかった。このように、親水性金属ドメインを分布させることにより、液滴吸着性をもつ超撥水表面を作製できた。

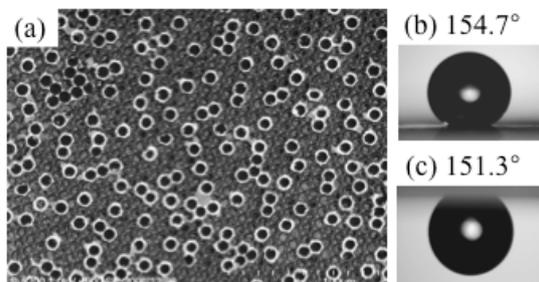


図 3. 金属エッジ密度 18% の基板の (a) SEM 像、(b) 静的接触角測定時の光学顕微鏡像、(c) 基板を反転後の静的接触角測定時の光学顕微鏡像。

(2) 吸着性の電場応答性

作製した吸着性超撥水基板の吸着性を電場によって制御することを試みた (図 4)。金属エッジ密度 11% で静的接触角が約 155 度、滑落角が 70 度の基板を用い、1.5V の電圧を印加した場合、静的接触角は 153 度とほとんど変化しないのに対し、反転後も液滴は転落せず、滑落角は測定できなかった (便宜上 180 度と記載)。これは、電圧をかけられた界面でのぬれ性が著しく向上し、強い吸着性生じたものだと考えられる。その際、高分子ピラー構造には電圧はかかっていないため、撥水性は保持されている。これらの結果より、エレクトロウェッティングを利用し、前例の無い液滴吸着性の電場制御を実現することに成功した。

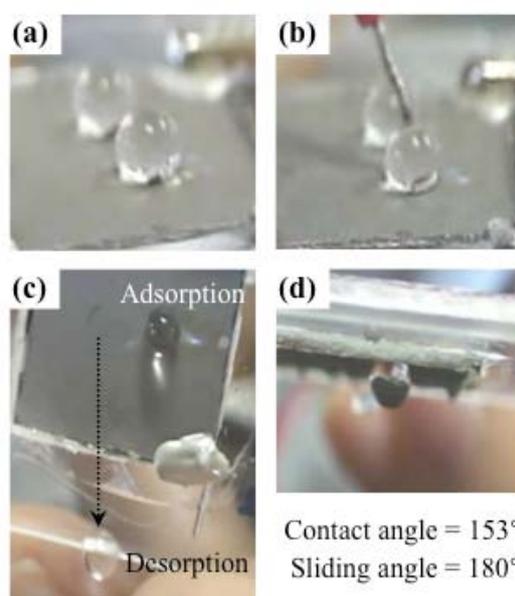


図 4. 電圧印加による吸着性の変化

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

① Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, “Selective metal deposition in hydrophobic porous cavities of self-organized honeycomb-patterned polymer films by all-wet electroless plating”, *Col. and Surf. A*, **2008**, 313-314, 590-594. 査読あり

〔学会発表〕 (計 20 件)

① Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Water repellency and adhesion

properties of dome-spike hybrid film made from self-organized honeycomb-patterned polymer films [Hybrid Materials 2009] (2009年3月15日, フランス, Tuors)

② Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Droplet manipulation on high adhesion superhydrophobic surfaces [BIODEVICES_2009] (2009年1月14日, ポルトガル, Porto)

③ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Droplet manipulation on high adhesive superhydrophobic metal-polymer hybrid surface [Engineering · Neo-Biomimetics and Soft Nanomaterial] (2008年12月12日, 日本, 仙台)

④ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Droplet Transfer between Superhydrophobic Surfaces via High Adhesive Superhydrophobic Surfaces Made from Self-Organized Honeycomb Films [ISEN2008 Returns] (2008年12月10日, 日本, 東京)

⑤ 石井大佑、藪浩、下村政嗣、液滴吸着性をもつ超撥水高分子膜 [第46回高分子と水に関する討論会] (2008年12月5日, 日本, 東京)

⑥ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Droplet Manipulation on High Adhesive Superhydrophobic Surfaces Prepared by Self-organization and Electroless Plating [AsiaNANO2008] (2008年11月5日, シンガポール, Singapore)

⑦ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, High Adhesion Superhydrophobic Dome-Spike Hybrid Films Molded from Self-Organized Honeycomb-Patterned Films [Korea-Japan Joint Forum2008 (KJF2008)] (2008年10月23日, 日本, 千歳)

⑧ 石井大佑、藪浩、下村政嗣、高吸着性超撥水表面を用いた液滴操作 [第57回高分子学会討論会] (2008年9月25日, 日本, 大阪)

⑨ 石井大佑、藪浩、下村政嗣、液滴吸着性超撥水表面の創成およびその吸着力制御 [ハイブリッドナノマテリアルシンポジウム] (2008年7月28日, 日本, 仙台)

⑩ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Water Droplet Adhesion on Superhydrophobic Metal-Polymer

Co-existing Surface [6th International Symposium on Contact Angle, Wettability and Adhesion] (2008年7月15日, アメリカ合衆国, Maine)

⑪ 石井大佑、藪浩、下村政嗣、無電解めっきを利用した高吸着性超撥水表面の作製と吸着性の電場制御 [第57回高分子学会年次大会] (2008年5月30日, 日本, 横浜)

⑫ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, SUPER-HYDROPHOBIC PROPERTIES OF SELF-ORGANIZED HONEYCOMB-PATTERNED POLYMER FILMS [Biological Approaches for Engineering Conference] (2008年3月15日, イギリス, Southampton)

⑬ 石井大佑、藪浩、下村政嗣、自己組織化ハニカム状高分子フィルムから得られる高吸着性超撥水表面 [平成19年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会] (2008年3月13日, 日本, 仙台)

⑭ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Water Repellency and Adhesion Properties of Metal-Polymer Composite Surfaces Made from Self-Organized Honeycomb-Patterned Polymer Films [ISEM2008] (2008年3月4日, 日本, 東京)

⑮ 石井大佑、藪浩、下村政嗣、無電解めっきを利用した高吸着性超撥水基板の作製と吸着性の電場制御 [表面技術協会関東支部第74回講演会] (2007年10月18日, 日本, 長岡)

⑯ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Superhydrophobic Metal-Organic Surfaces Having Smart Interface to Water [Korea-Japan Joint Forum2007 (KJF2007)] (2007年9月27日, 韓国, Seoul)

⑰ 石井大佑、藪浩、下村政嗣、自己組織化ハニカム状高分子フィルムを鋳型とした高吸着性超撥水表面 [第56回高分子学会討論会] (2007年9月20日, 日本, 名古屋)

⑱ 石井大佑、藪浩、下村政嗣、無電解めっきを利用した金属-高分子複合超撥水界面 [SURTECH2007] (2007年9月7日, 日本, 千葉)

⑲ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Water Repellency and Adhesion Properties of Metal-Polymer Composite

Surfaces Made from Self-Organized Honeycomb-Patterned Polymer Films[12th International Conference on Organized Molecular Films (LB12)](2007年7月3日, ポーランド, Krakow)

⑳ 石井大佑、藪浩、下村政嗣、ハニカムフィルムから得られる撥水性かつ接着性を有する金属_T高分子複合表面[第56回高分子学会年次大会](2007年5月30日, 日本, 京都)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2件)

名称: 「高吸着性超撥水基板及びそれを用いた微量の液滴操作」

発明者: 石井大佑、下村政嗣、藪浩

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許権

番号: 特願 2008-285002

出願年月日: 平成 20 年 11 月 6 日

国内外の別: 国内

名称: 「ハニカム状多孔質フィルムを利用した高吸着性超撥水基板」

発明者: 石井大佑、下村政嗣、藪浩

権利者: 独立行政法人理化学研究所、国立大学法人北海道大学

種類: 特許権

番号: 特願 2007-055467

出願年月日: 平成 19 年 3 月 6 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0件)

[その他]

報道関連情報 (5件)

① 2007. 10. 1 日経新聞に吸着性超撥水膜の研究成果の記事掲載。

② 2008. 6. 4 日経産業新聞で吸着性超撥水膜の研究成果の記事掲載。

③ 2008. 6. 11 化学工業日報で吸着性超撥水膜の研究成果の記事掲載。

④ 雑誌「Newton」2008年2月号で吸着性超撥水膜の研究成果の記事掲載。

⑤ 学会誌「高分子」2008年11月号の Hot Topic で吸着性超撥水膜の記事掲載。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 大佑 (ISHII DAISUKE)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構
・助教

研究者番号: 60435625

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし