

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15167

研究課題名（和文）ブリュースター角効果によるナノスケール水の可視化手法と凝縮ダイナミクスの研究

研究課題名（英文）Visualizing nanoscale water and the condensation dynamics by Brewster angle effect

研究代表者

李 禮林 (Lee, Yaerim)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：40850714

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：固体表面における水の挙動は、科学基礎から工業的応用まで重要性が高く、その物理を理解するためには固-液接触線をミクロスケールまで正確に観察する必要がある。しかし、一般の顕微鏡では透明媒体における光コントラストが得られなく、大気中における観察手法は未だ確立されていない。そこで本研究では微細加工と光工学技術を組み合わせ、大気中におけるミクロスケール水のリアルタイム可視化手法を確立した。構造表面に入射されるある偏光の光を完全にトラップさせるブリュースター角条件を同定し、界面に存在する僅かな水からブリュースター角条件を崩すことで高い光コントラストを取得、大気中におけるミクロ水膜の測定評価に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マクロ-メソスケールにおいては高速度カメラ撮影手法を中心に、メゾ-ミクロスケールにおいては一般の光学顕微鏡手法を中心に、分子スケールにおいては分子動力学シミュレーションにより水のダイナミクスのモデル化が進んできた中、ミクロ-分子スケール観察技術の不在は実現象の理解におけるボトルネックとなっている。本研究で開発した可視化手法は大気中においてミクロスケールにおける水の接触線挙動をリアルタイムで観察可能であり、高いエネルギーレベルの界面現象を伴う領域であることから、相変化現象を含め熱流体工学の様々な現象の鍵となる技術として期待できる。

研究成果の概要（英文）：The behavior of water on solid surfaces is of great importance from basic science to industrial applications, and accurate observation of solid-liquid contact lines down to the microscopic scale is necessary to understand its physics. However, general microscopy techniques do not provide enough optical contrast in transparent media, and observation methods in atmospheric air have not yet been established. In this study, we combined microfabrication and optical engineering technologies to establish a method for real-time visualization of microscale water in the atmospheric air. We identified the Brewster angle condition that completely traps light of a certain polarization condition incident on the surface of the structure and obtained high optical contrast by breaking the Brewster angle condition from a small amount of water existing at the interface, and succeeded in measuring and evaluating the microscale water film in air.

研究分野：表面界面制御

キーワード：ブリュースター角効果 固-液接触線 可視化技術 水のダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

原子間力顕微鏡(AFM)および環境走査電子顕微鏡(ESEM)は高い空間分解能で水滴を可視化できる代表的な手法である。しかしAFMだと検出プロセスが遅く、相変化プロセスを捉えることは難しい。またESEMの場合には試料大きさの制限に加え、電子ビームによる加熱が致命的な問題である。どの手法も固液界面近傍における情報を捉えることは原理的に不可能である。ここで注目したのはブリュースター角の原理である。ブリュースター角で水面に入射した p 偏光の光は反射をせず全て屈折する。この空気-水界面に置かれる媒質によって光は阻害を受け、さまざまな膜特性に応じて測定可能な反射率をもたらす。この原理は水面上における様々な単分子膜の観察に応用されている。この原理を裏返して考えると、ある物体表面に疑似的にブリュースター角をもたらせば、空気との界面に置かれる水の様子が単分子スケールまで捉えられることになる。このコンセプトにより大気中においてリアルタイムで分子-ミクロスケールの水の可視化が可能になる。

2. 研究の目的

水の観察には光学顕微鏡をはじめとした様々な手法が用いられているものの、水薄膜の動的観察には一般の顕微鏡の透明媒体に対する不十分な光コントラストのため限界が生じる。そこで本研究ではある特定の入射角で鏡面反射率が 0 となるブリュースター効果を用い、水薄膜による表面付近の屈折率変化から増加した光を高感度で検出することで水薄膜の動的形状変化をリアルタイムで観察する研究を遂行する。更にブリュースター角を持つ微細構造の設計とともに構造表面の濡れ性を制御し、凝縮ダイナミクスを分子-ミクロスケールから捉えることで凝縮における濡れ性の影響を理解する。

3. 研究の方法

(1) 多層膜構造によるブリュースター表面設計とマイクロ水膜プロファイル計測

1年目は当初の計画通り、凝縮スポット制御のためのシリコンナノディスク周期配列構造を設計、ブリュースター角特性を時間領域差分法により3次元空間で行った。光学特性の理解を深めるため、ナノスフェア周期配列構造における特性も計算により調べた。曲面を含む構造であり3次元計算におけるメモリ量が膨大であるため広い範囲のパラメトリック計算は難しいが、実験で使われる658 nm 励起波長に焦点を当てた設計は達成した。構造作製プロセスも順調に進められていて、所属機関の共用施設であるナノテクプラットフォームのレーザーリソグラフィやスパッタなどの装置を使ってプロセスの条件出しを終えている。これからは出されたプロセス条件のもとにブリュースター角効果を示す微細構造表面完成に向け着手する。さらに並行して本研究で提案する手法のコンセプト検証を行い、シリコン基板上ITOとPMMAの二層薄膜構造を利用しブリュースター表面を設計、水の先行液膜に着目した動的濡れの観察を行い、水の蒸発における水薄膜の気-液界面時系列形状変化を解析した。

(2) 濡れ性複合微細構造表面における水の接触線ダイナミクスの観察

実験系に搭載したレーザー波長である658 nmにおいてブリュースター角特性を示すようにシリコンナノディスクを設計、電子線描画とドライエッチングにより設計した構造の試作を行ったが、ブリュースター角特性が励起波長に敏感でありレーザー波長への同調が困難であった。そのため方向性を変え石英基板上にナノホールをパターニング、ホール部分のみにシランカップリングによる部分濡れ性分子をコーティングすることで濡れ性制御ナノパッチ表面を作製した。比較表面としてナノパッチのない石英表面、全面均一シランカップリング表面を作製し、マクロ的な動的濡れ特性を評価するため静的接触角、拡張収縮法による接触角ヒステリシスを評価するとともにブリュースター角効果を用い接触線ダイナミクスを観察した。

4. 研究成果

(1) 多層膜構造によるブリュースター表面設計とマイクロ水膜プロファイル計測結果

ブリュースター分光エリプソメーターによる各膜の屈折率 n と減衰係数 k の測定結果を図1に示す。波長領域450 nm~1687 nmでITO (Indium Tin Oxide)とPMMA膜に対し得られた Ψ^* と Δ^* についてそれぞれTauc-LorentzモデルとCauchyモデルで解析を行った。成膜課程における加熱や酸素ガス注入などの影響もあり、計測結果はどの文献値[1,2]とも完全に一致するものではなく成膜条件の違いによる固有な値となっている。

得られた光学定数をもとにRCWA法で計算したブリュースター特性を図2に示す。 s 偏光の

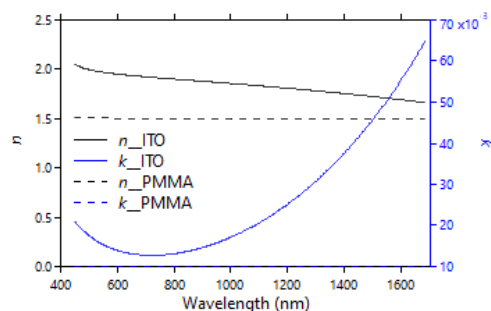


図1 シリコン基板上ITOとPMMAの薄膜による光学定数の計測結果

658 nm 入射光における反射率を入射角と PMMA (Poly Methyl Methacrylate)の膜厚をパラメータにして得られた分布から□で囲まれた領域においてブリュースター角を示すことが明らかになった。検証のため ITO 薄膜付きシリコン基板の上にさらに PMMA 312.5 nm をコーティングし、実際反射率を計測した結果を図 3 に示す。RCWA (Rigorous coupled-wave analysis)法による計算結果から予測されていた通り、設計した Si/ITO/PMMA 構造は 658 nm の入射光波長および入射角 40 deg. においてブリュースター角を示した。また最表面となる PMMA 表面の純粋 2 μ l による静的接触角の平均値は 55.8 deg.であった。設計した構造基板を大気中においては水の先行液膜に着目し動的濡れの観察を行った。図 4 は構造基板上に純粋 0.5 μ l を滴下した際の接触線付近の観察結果である。観察時の環境は温度 22°C、湿度 18 %であり、s 偏光の光を 44 deg.で入射した。観察像から測定された光干渉による輝度分布(図 5)を使って接触線付近の液膜プロファイルを導出した結果、これまで親水表面（一般的に水の静的接触角が 30 deg.以下）にしか報告されていなかった先行液膜の存在が、部分濡れ表面においても存在することを明らかにした。

(2) 濡れ性複合微細構造表面における水の接触線ダイナミクスの観察結果

濡れ性複合微細構造表面はサブミクロンスケールの濡れ性ドメインを形成し、石英材料由来の親水性と APTS(3-Aminopropyltriethoxysilane)の末端分子由来の部分濡れ性を複合的に有する。接触角ヒステリシスの評価結果により、濡れ性をナノパッチ化することによって均一濡れ性表面に比べ固-液接触線の後退抵抗が著しく下げる効果が得られることが分かった。また濡れ性制御ナノパッチ表面における分光測定により、p 偏光における 658 nm レーザー波長のブリュースター角特性を同定、55.5 deg.での入射光により後退接触線の動的形状を観察した結果、均一表面では現れない接触線のマイクロ波が形成されることを発見した(図 6)。また接触線の移動速度を評価した結果、先行液膜領域で形成される接触線の波とその形状のダイナミックな時系列変化は接触線の移動を促進させていることを明らかにした。

[1] T. A. F. König *et al.*, ACS Nano **8**, 6182 (2014).

[2] X. Zhang *et al.*, Applied Optics **59**, 8 (2020).

*Psi : Reflective amplitude ratio angle of s and p polarization

*Delta : Phase difference of s and p polarization

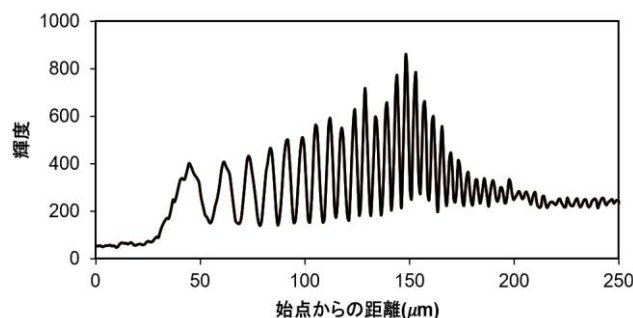


図 5 先行液膜領域における反射光の輝度分布

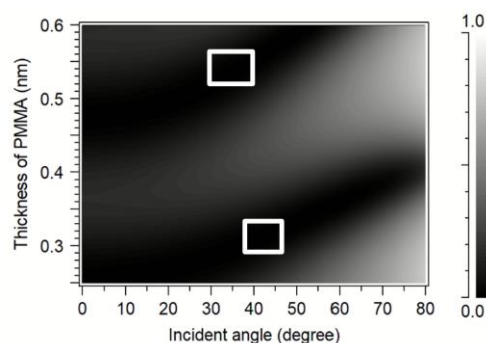


図 2 Si/ITO/PMMA 多層膜構造における反射率分布図(ITO の膜厚は 240 nm, 入射光の波長は 658 nm)

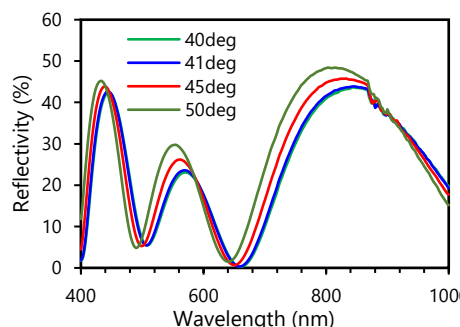


図 3 作製した Si/ITO/PMMA 多層膜構造における反射率測定結果

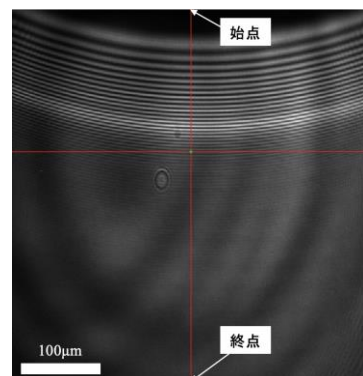


図 4 ブリュースター角効果による先行液膜の観測結果

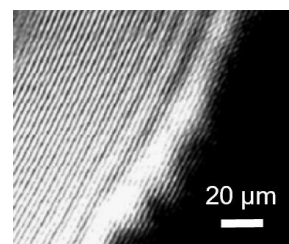


図 6 濡れ性ナノパッチ表面における接触線波

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Lee Yaerim, Amberg Gustav, Shiomi Junichiro	4. 巻 1
2. 論文標題 Vibration sorting of small droplets on hydrophilic surface by asymmetric contact-line friction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 PNAS Nexus	6. 最初と最後の頁 27
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/pnasnexus/pgac027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 G?nay Ahmet Alperen, Harish Sivasankaran, Fuchi Masanori, Kinefuchi Ikuya, Lee Yaerim, Shiomi Junichiro	4. 巻 255
2. 論文標題 Metal organic framework coated porous structures for enhanced thermoelectric performance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Energy Conversion and Management	6. 最初と最後の頁 115289 ~ 115289
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.enconman.2022.115289	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 李 禮林, 松崎 正幹, 松井 徳純, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 濡れ性複合樹脂薄膜表面における水滴の濡れダイナミクス
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yaerim Lee, Gustav Amberg, Junichiro Shiomi
2. 発表標題 Selective droplet transport over asymmetric sawtooth surface microstructures
3. 学会等名 73rd Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 程 治中, 李 禮林, Gunay Ahmet Alperen, 郭 江, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 超疎水性階層構造を利用した24時間放射冷却型の凝縮デバイス
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塩見 淳一郎, 李 禮林, 二田 智史, WANG Jiayu, DO-QUANG Minh, AMBERG Gustav
2. 発表標題 接触線摩擦による液滴の動的挙動の理解と制御
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 袁 志成, 沈 佳杏, 李 禮林, 松崎 玄伸, 高木 周, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 パイフリック表面における移動接触線の数値解析
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jia Xin Peng, Yaerim Lee, and Junichiro Shiomi
2. 発表標題 Optimization of thermal conductivity and viscosity of liquid mixtures using an automated continuous flow system
3. 学会等名 2022 MRS Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 李 禮林, AMBERG Gustav, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 非対称鋸刃構造表面における液滴の振動と選択的輸送
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 程 治中, 李 禮林, ギュナイ アルペレン, 郭 江, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 階層ピラミッド周期構造によるセルフクリーニング昼間放射冷却デバイス
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須賀本 侑太, 鬼頭壮平, A. A. Gunay, S. Harish, 李 禮林, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 金属有機構造体への水の吸着・脱離を利用した熱電デバイスの大気側の自然冷却メカニズムの調査
3. 学会等名 第18回 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2021)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------