

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月23日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686065

研究課題名（和文）刺激応答性液滴吸着界面をもつ超撥水表面の創成と微小液滴操作への展開

研究課題名（英文）Microdroplet manipulation on stimuli responsive high adhesive superhydrophobic interface

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（和文）：

本研究は、バイオセンシング・微小反応場・マイクロフルイディクスで必要とされる『マイクロリットル以下の微小液滴の自在な操作』を実現するための、液滴吸着性の外場制御可能な超撥水表面の開発を目的とした。研究期間内に、撥水性と液滴吸着性とを併せもつピラー-ドームマイクロ構造化表面における液滴吸着性を、温度により変化させることに成功し、微小液滴の外場応答による自在な液滴操作への可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：

Thermo-responsive superhydrophobic surfaces composed of nano-pillar/micro-dome hybrid structures were fabricated from honeycomb-patterned porous films prepared by self-organization process. Water adhesion forces of the surfaces can be simply controlled by the surface temperatures.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 平成21年度 | 8,700,000 | 2,610,000 | 11,310,000 |
| 平成22年度 | 8,600,000 | 2,580,000 | 11,180,000 |
| 平成23年度 | 2,700,000 | 810,000 | 3,510,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 20,000,000 | 6,000,000 | 26,000,000 |

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：表面・界面物性、複合材料・物性、自己組織化、超撥水、液滴操作、刺激応答、ハニカムフィルム、バイオミメティック

1. 研究開始当初の背景

水分を強力にはじく超撥水表面は、学術的な表面科学分野における研究対象の枠を超え、滑水性、撥油性、防汚性、透湿性、帯電防止性などの表面特性をも併せもつ機能材料として、エレクトロニクス用部材、建築資材、工業材料、化粧品、日用品など様々な分野での応用が期待されている。蓮の葉（植物）

や蝶の羽（昆虫）に代表されるように、自然界には超撥水性をもつ表面が存在しており、その構造を模倣した表面凹凸構造を結晶成長やリソグラフィーにより作製することで、接触角170度以上のほとんど濡れない表面が得られている。表面濡れ性は、表面自由エネルギーの影響も受けるため、表面自由エネルギーの低いフッ素系材料が高い撥水性を示

したり、光などの外部エネルギーによって表面自由エネルギーが変化する感応性材料（例えば酸化チタン）が、表面の濡れ性を劇的に変化させたりすることが報告されている。

近年、砂漠に生息する甲虫が羽で水分を捕集する原理を模倣し、サブミリメートルスケールの親水性ドメインを超撥水表面上にトップダウンパターンニングし、微小水滴を配列可能な超撥水表面が報告されている。また、バラの花びら（植物）やヤモリの足（昆虫）は、超撥水表面であり、かつ、複雑な表面凹凸構造上での接触表面における分子間力の増強に由来する液滴吸着性をもつことが報告されている。しかし、毛細管現象などの構造由来の吸着性のため、表面構造を変えない限り吸着性を変化させることは困難である。以上から、超撥水表面上での外部刺激に反応した吸着性の制御は達成されていない。

2. 研究の目的

これまでに科研費若手（スタートアップ：19860092）で行ってきた研究成果から、疎水性高分子からなる撥水性ピラー構造と親水性金属からなる親和性ドーム構造をマイクロメートルスケールで複合させ、液滴吸着可能な超撥水表面が作製できることを見いだしている。本研究では、撥水性ピラー構造と濡れ性の外場応答が可能なドーム構造の複合表面を作製し、ドーム構造の割合を調節することで、吸着性の制御および外場応答を試みる。

3. 研究の方法

(1) 液滴吸着可能な超撥水表面の作製プロセスの確立

規則的な空孔を有する高分子ハニカムフィルムを鋳型とし、親水性ドメインを濡れ性の違いを利用してハニカムフィルム孔内へ導入した後、最表面を剥離することで、親水性ドームと高分子ピラーから構成される複合表面を作製した。

(2) 表面濡れ性及び吸着力評価法の確立

ドーム-ピラー複合表面の撥水性や吸着性を、静的接触角、転落角測定により評価した。

(3) 吸着性と撥水性の異なる 100 種類以上の表面の作製と物性評価

ハニカムフィルムの孔径、導入した親水性高分子の組成、孔内への導入割合を変化させ、100 種類以上のドーム-ピラー複合表面を作製した。それらの撥水性と吸着性を評価し、表面物性の系統的な傾向を解析し、物性発現原理および吸着挙動の本質を明らかにした。

(4) 高分子の温度応答を活用した吸着力応答 高吸着性超撥水表面の、温度に対する吸着

挙動応答を検討した。液滴吸着部位に温度応答性高分子を用いているため表面温度に反応して表面自由エネルギーが変化し、水に対する濡れ性が変化することで吸着挙動の違いが生じた。その時の吸着力の評価も併せて行った。

(5) 微小液滴の精密操作の実証

上記手法で作製した吸着力を自在に制御可能な高吸着性超撥水表面を用い、上記評価法で明らかになった吸着力の違いや吸着力の外場制御を巧みに利用し、マイクロフルイデクスデバイスやバイオ MEMS に応用可能な微小液滴の移動・分離・固定化・捕集・脱着・ピッキングなどの精密操作を実証した。

4. 研究成果

(1) 液滴吸着可能なドーム-ピラー複合高分子構造表面の作製

図1に、親水性高分子（反応性カルボニルを有するポリビニルアルコール）から成るドーム構造と、疎水性高分子（ポリスチレン）から成るピラー構造の複合表面の作製法を示す。複合表面での水に対する濡れ特性を発現させるために、親水性ドーム構造を水不溶化する必要があるため、親水性高分子中の反応性カルボニルとアジピン酸ジヒドライドとの架橋反応を利用した。架橋反応前後の FT-IR スペクトルから、ケトン由来カルボニル伸縮のピークが減少し、架橋反応が進行したことが示唆された。得られた複合構造表面を常温水中に 24 時間浸漬し、重量変化から薄膜残存率を算出した結果、未架橋の構造表面は完全に溶解したのに対し、架橋された構造表面は溶解しなかった。図2に作製した高分子構造表面の SEM 像を示す。疎水性高分子ピラー構造中に親水性高分子ドーム構造が点在していることが確認された。また、そのドーム構造の数的濃度は作製時の液温により 0%から 30%まで制御できることがわかった。

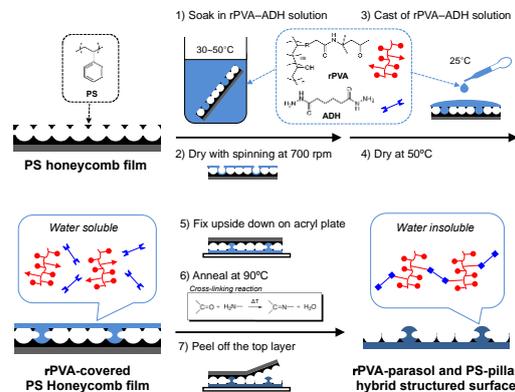


図1. 親水性高分子ドーム-疎水性高分子ピラー複合構造表面の作製法の模式図

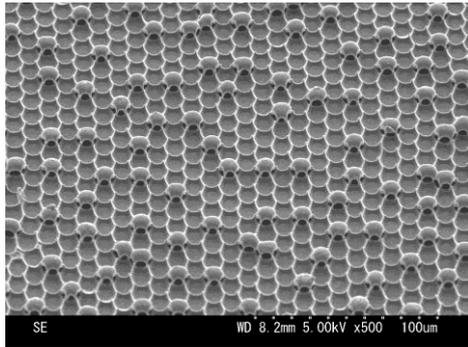


図2. 親水性高分子ドーム-疎水性高分子ピラー複合構造表面のSEM像

(2) 接触角および転落角測定による表面特性評価

図3に、鋳型であるハニカムフィルムの全孔数に対して形成されたドーム構造の数的濃度(ドーム密度)と5 μ Lの水に対する接触角測定の結果を示す。ドーム密度の増加に伴い水と表面との接触面積あたりの親水性高分子ドーム数が増加し、接触角は減少していた。図4に、5 μ Lの水に対する転落角測定の結果を示す。ドーム密度の増加に伴い転落角は増加し液滴吸着力が向上された。ドーム密度が13.4%以上で表面を90°にしても水滴は吸着された。同表面での転落角の液量依存性を測定したところ、9 μ Lまでは90°にしても水滴を吸着していたが、10 μ L以上で転落角が減少し水滴を吸着されなくなった。この結果より、ドーム密度が13.4%の場合、最大9 μ Lの水を吸着できることがわかった。これまでの科研費若手(スタートアップ:19860092)で行ってきた研究成果では、金属ドーム密度が15%の場合最大5 μ Lまで吸着できており、作製した親水性高分子ドーム-疎水性高分子ピラー複合構造表面は、高い液滴吸着性をもつ超撥水表面であることがわかった。

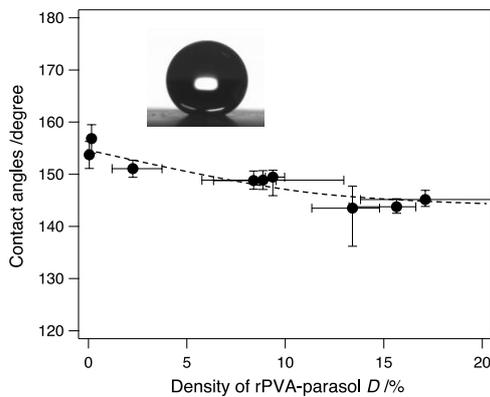


図3. 親水性高分子ドーム-疎水性高分子ピラー複合構造表面の接触角とドーム密度の関係

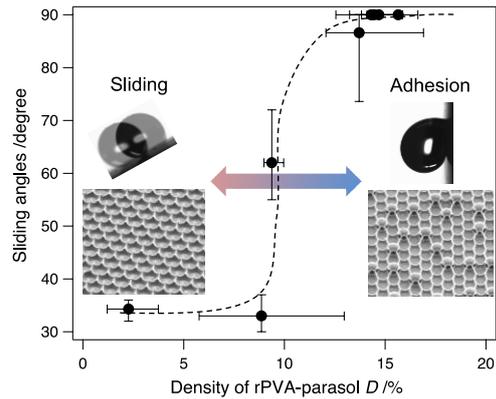


図4. 親水性高分子ドーム-疎水性高分子ピラー複合構造表面の転落角とドーム密度の関係

(3) 温度応答性高分子ドーム構造と疎水性ピラー構造の複合構造表面の作製

上記項目(1)で確立した高分子複合構造表面の作製法を応用し、温度応答性高分子ドーム-疎水性高分子ピラー複合構造表面を作製した。温度応答性高分子はポリアリルアミンとグリシジルイソプロピルエーテルの反応化合物を利用し、エチレングリコールジグリシジルエーテルとの架橋反応により高分子ドーム構造の水不溶化を行った。架橋前後のFTIRスペクトルから、第一級アミン由来のピークの減少、および、アルコール由来のピークの発現が確認され、架橋反応の進行が示唆された。常温水に対する溶解試験から、未架橋では完全に溶解したのに対し、架橋された複合構造は溶解しなかった。図5に作製した温度応答性高分子ドーム-疎水性高分子ピラー複合構造表面のSEM像を示す。温度応答性高分子ドームのドーム密度は、作製時の水溶液温度により、0%から15%まで制御できた。

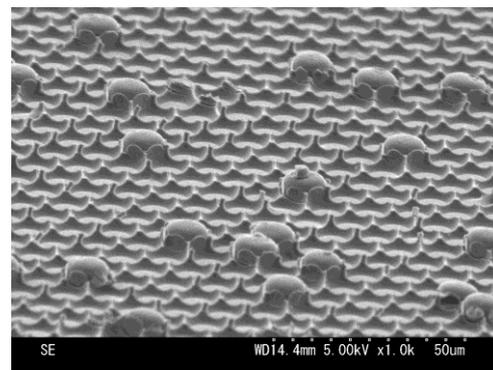


図5. 温度応答性高分子ドーム-疎水性高分子ピラー複合構造表面のSEM像

(4) 吸着力の温度応答性を利用した液滴操作

図6に温度応答性高分子ドームのドーム密度1%および2%の複合表面の転落角の表面

温度依存性を示す。ペルチェ素子を用いて表面に熱をかけ、任意の温度になった事を確認してから水滴を滴下して測定した。表面温度が24°C以上では5 μ Lの水に対する接触角は常に150°以上となり超撥水性を示した。同様の条件での転落角は、表面温度が30°C以下のときは水滴が吸着されていたのに対し、30°C以上で水滴は転落した。この結果から、得られた温度応答性高分子ドーム-疎水性高分子ピラー複合構造表面は、水滴吸着力を表面温度により制御可能な超撥水表面であることが示唆された。また、ドーム密度が2%の複合表面では、接触角は1%の場合と同様に、24°C以上で150°以上を示したが、転落角は34°C付近で水滴吸着と脱離が転移した。このことから、ドーム密度により、水滴吸着力の転移点を制御できることが示唆された。

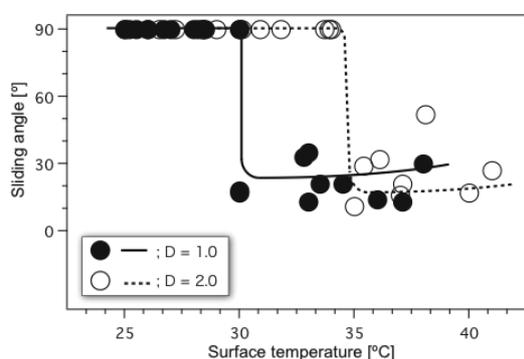


図6. 温度応答性高分子ドームのドーム密度1%および2%の複合表面の転落角の表面温度依存性

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6件) 全て査読有

- 1) 石井大佑 「自己組織化によるバイオミメティック吸着性超撥水表面の創成」 *高分子論文集*, **2012**, accepted.
- 2) 高橋章仁、石井大佑、藪浩、下村政嗣 「親水性高分子ドーム-疎水性高分子ピラー複合表面の作製と表面濡れ特性」 *表面科学*, **2012**, accepted.
- 3) 秋山琴音、石井大佑、田中秀治、下村政嗣、川合祐輔、吉田慎哉、江刺正喜 「高分子系鋳型を用いたゾルゲル法によるPZT構造体形成プロセスの開発」、*センサ・マイクロマシン部門総合研究会2010*, **2010**, 7-11.
- 4) 石井大佑、藪浩、下村政嗣 「ハニカム構造の無電解めっきによる金属-高分子複合膜の作製」 *表面科学*, **2010**, *31*(7), 359-363.
- 5) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu,

Masatsugu Shimomura “Micro Droplet Transfer between Superhydrophobic Surfaces via a High Adhesive Superhydrophobic Surface” *Communications in Computer and Information Science*, **2010**, *52*(2), 136-142.

- 6) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura “Novel Biomimetic Surface Based on a Self-Organized Metal-Polymer Hybrid Structure” *Chem. Mater.* **2009**, *21*(9), 1799-1801.

[学会発表] (計26件)

- 1) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura “Biomimetic Superhydrophobic Surfaces having Gradients of a Droplet Adhesion Property Prepared by Self-Organization”, *SPIE Smart Structures/NED*, (San Diego, March 2012)
- 2) 石井大佑、藪浩、下村政嗣、「自己組織化ハニカム状多孔質膜の無電解めっきによる金属-高分子複合構造」 *第21回日本MRS学術シンポジウム*、(横浜、2011年12月)
- 3) 石井大佑、藪浩、下村政嗣、「吸着性超撥水表面を利用した微小液滴操作」 *第49回高分子と水に関する討論会*、(東京、2011年12月)
- 4) 高橋章仁、石井大佑、藪浩、下村政嗣、「刺激応答性超撥水表面の温度およびpHによる水滴吸着制御」 *第31回表面科学学術講演会*、(東京、2011年12月)
- 5) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura “Mass-Dependent Water Droplet Adhesion on Biomimetic Superhydrophobic Gradient Structures Prepared by Self-Organization”, *12th Japan-Australia Colloid and Interface Science Symposium* (Cairns, November 2011)
- 6) 高橋章仁、石井大佑、藪浩、下村政嗣、「温度応答性超撥水表面での液滴吸着制御」 *高分子学会東北支部研究発表会*、(山形、2011年11月)
- 7) 高橋章仁、石井大佑、藪浩、下村政嗣、「ハニカム状多孔質膜を用いた温度応答性超撥水表面の作製および評価」 *第60回高分子討論会*、(岡山、2011年9月)
- 8) 石井大佑、藪浩、下村政嗣、「バイオミメティック金属-高分子複合超撥

- 水表面上での微小液滴操作」第60回高分子討論会、(岡山、2011年9月)
- 9) 高橋 章仁、石井 大佑、藪 浩、下村 政嗣、「高吸着性超撥水表面における液滴吸着の温度応答性」第60回高分子学会年次大会、(大阪、2011年5月)
 - 10) 石井 大佑、藪 浩、下村 政嗣、「水滴吸着ドメインをもつ超撥水構造化膜上での液滴滑落挙動解析」第60回高分子学会年次大会、(大阪、2011年5月)
 - 11) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura “Biomimetic Superhydrophobic Surfaces having Gradients of a Water Droplet Adhesion Property Prepared by Self-Organization”, 20th MRS-Japan Academic Symposium (Yokohama, December 2010)
 - 12) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura “Superhydrophobic metal-polymer hybrid surfaces having wettability gradients prepared by self-organization”, PACIFICHEM 2010 (Honolulu, December 2010)
 - 13) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura “Characteristic Wettability of Biomimetic Metal-Polymer Hybrid Films”, AsiaNANO2010 (Tokyo, November 2010)
 - 14) 石井 大佑、藪 浩、下村 政嗣、「微小液滴を吸着制御可能な超撥水表面の自己組織的作製」真空・表面科学合同講演会 第30回表面科学学術講演会・第51回真空に関する連合講演会、(大阪、2010年11月)
 - 15) Daisuke Ishii, Akihito Takahashi, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura “Novel Biomimetic Surface Materials Based on Self-organized Honeycomb-Patterned Polymer Films”, NCSS2010 (Chiba, September 2010)
 - 16) 高橋 章仁、石井 大佑、藪 浩、下村 政嗣、「親水性-疎水性ハイブリッド高分子構造化膜の作製および吸着特性評価」第59回高分子討論会、(岡山、2010年9月)
 - 17) 石井 大佑、藪 浩、下村 政嗣、「微小液滴操作可能なバイオミメティック吸着性超撥水表面」第59回高分子討論会、(岡山、2010年9月)
 - 18) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura “Biomimetic Superhydrophobic Surfaces having Gradients of a Water Droplet Adhesion Property Prepared by Self-Organization”, LBI3 (Quebec, July 2010)
 - 19) 石井 大佑、藪 浩、下村 政嗣、「ぬれ性の勾配をもつ超撥水表面の自己組織化による作製」第59回高分子学会年次大会、(横浜、2010年5月)
 - 20) 石井 大佑、藪 浩、下村 政嗣、「無電解めっきを利用したぬれ性の勾配をもつ金属-高分子ハイブリッド構造」第121回表面技術協会講演大会、(東京、2010年3月)
 - 21) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura “Biomimetic High Adhesive Superhydrophobic Film Prepared by Self-Organization”, 19th MRS-Japan Academic Symposium (Yokohama, December 2009)
 - 22) Daisuke Ishii, “Droplet Transfer on Biomimetic High Adhesive Superhydrophobic Films”, International Symposium on Engineering Neo-Biomimetics (Tokyo, October 2009)
 - 23) 石井 大佑、藪 浩、下村 政嗣、「ぬれ性の勾配をもつ金属-高分子ハイブリッド表面の自己組織化による作製」第29回表面科学学術講演会、(東京、2009年10月)
 - 24) 石井 大佑、藪 浩、下村 政嗣、「液滴高吸着性超撥水表面を利用した微小液滴移動と分離」第58回高分子討論会、(熊本、2009年9月)
 - 25) Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, “Biomimetic superhydrophobic metal-polymer hybrid films” SPIE Optics and Photonics (San Diego, August 2009)
 - 26) 石井 大佑、藪 浩、下村 政嗣、「超撥水表面における液滴吸着力制御および微小液滴操作」第58回高分子学会年次大会、(神戸、2009年5月)
- [図書] (計1件)
- 1) 分担執筆、下村政嗣編著、石井大佑(他2名)、「自己組織化によるバイオミメティック材料作製：水の操作を中心に」、次世代バイオミメティクス研究の最前線、(243-248) CMC 出版、平成 23 年 8 月 31 日
- [産業財産権]
- 出願状況 (計0件)
- 名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：

番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

- 1) 2010年3月 科学技術の近未来を拓く 東北大 WPI の若手研究者
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/uploads/fckeditor/user/wpi_2010-03_BP.pdf
- 2) 2009年8月 *AIM-Research* リサーチハイライト 『バイオミメティクス：バラの花びらに付いた水のように』
<http://research.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jpn/research/539>

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

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：