

平成 21年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19350066  
 研究課題名（和文） 固体－液体界面の流動ダイナミクスに基づく表面機能材料の開拓  
 研究課題名（英文） Development of Surface Functional Materials based on the Flow Dynamics at Solid-Liquid Interface  
 研究代表者  
 中島 章 (NAKAJIMA AKIRA)  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号：00302795

## 研究成果の概要：

固体表面へのシランの平滑コーティング技術、内部流動の可視化技術を駆使することにより、ナノレベルの表面粗さ、表面エネルギーの分布、シランの表面被覆率、液体の粘性等が液滴の転落挙動に及ぼす影響を明らかにした。また風圧による水滴の移動に関する基本的知見を取得し、耐摩耗性に優れた透明超撥水膜を設計した。更にナノリッターレベルの微小液滴を用いた蒸発の特徴づけを行い、転落挙動と結びつけた。これらを通じて、高速液滴滑落表面の設計に関する基本的な知見を得た。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：表面、自己組織化単分子膜、撥水、シラン

## 1. 研究開始当初の背景

従来、固体表面の濡れはヤングの式を基礎として組成や構造と、接触角の測定等から得られる“静的な”濡れとの関係が評価・検討されてきた。しかしながら近年、建築や輸送機械など各種の工学分野では“動的”な濡れの重要性が認識され始めている。撥水性表面は水を介した各種の化学結合や化学反応を抑制する目的から様々な工業材料に適用されているが、この撥水性表面での動的な濡れ性は“液滴の除去性能”の指針として

重要である。

一方、実際の工業材料の水滴の除去性能では「傾斜角が何度で水滴が転落するか」ということよりも「一定の傾斜角でどれくらいの速さで水滴が転落するか」という点の方が重要な場合が多い。固体表面での液滴の転落加速度を支配する因子は、固体の状態と流体の性質が関与する固体－液体界面の流動ダイナミクスを評価しなければ解明できない。しかしながらこの領域は従来、界面化学、材料科学、流体力学の境界に位置するため、極

めて基礎的な内容であるにもかかわらず、国内外を通じてもこれまでこの点に関する研究は極めて限定的であった。

## 2. 研究の目的

本研究では上記の実情に鑑み、我々が独自に開発した「液滴転落挙動解析システム」と、「自己組織化単分子膜の超平滑コーティング技術」を駆使し、各種のシランカップリング剤をシリコンまたはガラス上に単独、あるいは組み合わせて様々な自己組織化単分子膜 (SAMS) を作製し、以下の3項目を明らかにすることを目的とする。

- 撥水性固体表面上を水滴が転落する際の界面での速度勾配を実測し、表面組成 (フッ素とアルキル及びその組み合わせ) や粗さと対応付ける。
- 表面エネルギーが傾斜した表面を作製し、風圧による動的濡れ性への影響を検討する。
- 特殊流体や混合系流体について動的撥水性の特徴づけを行い、支配因子を明確にする。

## 3. 研究の方法

本申請者は液滴本来の流動を阻害せず、転落時の内部の流動を可視化するため、画像解析による独自の粒子画像流速測定 (PIV) 法 (広義: 流体の中にトレーサーを混入することで流れを可視化し、デジタル画像処理技術により、流れ場の多点の速度情報を抽出するもの) の方法及び装置の基本形を開発した。このシステムを駆使し、シラン処理した各種シリコンやガラスの計測を行い、様々な流体を用いて、固体表面の性質と転落加速度の関係を検討した。

また実験用風洞を独自に開発し、風圧が及ぼす液滴の移動への影響を調査した。

## 4. 研究成果

### (1) 各種シランの表面粗さの影響の検討

分子長さの異なる各種のフッ素系、アルキル系シランを様々な条件でシリコン基板上にコーティングし、その上での静的、動的撥水性を検討した。

その結果、表面粗さが僅か数nmのレベルでも、水滴の転落挙動は著しく影響を受け、この傾向はフルオロカーボン系シランとアルキル系シランとの間で明確な差はなかった。これらのことから、従来から考えられている、フッ素系シランの転落性の低さは、同シランの自己縮合の起り易さによるナノレベルの粗さに起因することが明らかになった。また水滴の転落加速度と転落角の違いは、転落過程での滑り成分に寄与によるものであることが判った。シランの粗さは、物理的な凹凸に加え、化学的不均一の要素も含んでおり

、両者の影響が加味されたものであることがプローブ顕微鏡による解析から裏付けられた。

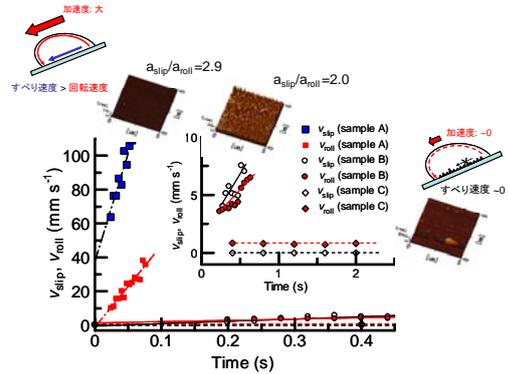


図1 傾斜角30度で35mgの水滴の転落における滑り成分と回転成分の速度ベクトル

### (2) 各種シランの配置や分布が水滴の転落挙動に及ぼす影響の検討

(1)で得られた知見をもとに、光リソグラフィ技術を使ってフッ素系シランとアルキル系シランでラインパターンを形成した。それを面内回転して傾斜させることにより、大きさや表面エネルギーの違いにより液滴を選別する表面クロマトグラフィを作製した。液滴の誘導方向は、詳細な転落挙動の解析から、ラインに平行な方向と、ラインに垂直な方向のそれぞれの転落加速度の成分和で設計可能であることが明らかになった。

更に2つの撥水表面で挟まれた水滴の内部流動についてもPIV装置を用いて解析を行い、中央部の速度ベクトルが、それぞれの撥水表面で実現する回転/滑り速度成分の和で記述できることを明らかにした。

またムービングマスクにより表面エネルギー傾斜を作製し、その上での液滴の転落挙動を解析した結果、傾斜表面では前進接触角が傾斜依存するものの、後退接触角は一定になる、特異な挙動を示すことが判った。

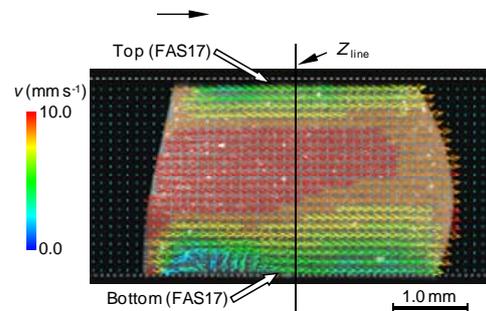


図2 上下をフッ素系シランで処理した撥水表面で挟んだ水滴の転落時の、断面の速度ベクトル分布

### (3) 風圧による水滴の制御に関する検討

一様な風を撥水性基板上に作り出すため、解放流路型風洞を用いた。測定部中央に撥水性基板を傾斜させて固定し、表面に風が当たるようにした。上方からシリンジにより撥水表面上に水滴を形成させ、高速度カメラで挙動を観察した。撥水性基板の傾斜角、水滴重量、風速を変化させながら、液滴の動き(速度・加速度)、形状の変化を計測した。なお、風速はピトー管を使って測定した。液滴転落挙動解析装置同様、水滴の後方から照明を当て、得られた画像は専用ソフトウェアで解析し、移動加速度(速度)および前進・後退接触角を求めた。

無風状態では、液滴は重力により傾斜面を転落(下降)するが、その状態から風を当てていくと、風圧により液滴の転落が抑制され、風速の増大とともに転落加速度は徐々に小さくなった。そして、重力と風圧による力が釣り合ったとき、液滴は傾斜した撥水表面上を停止した。さらに、風速を大きくしていくと、風による力が優勢となり、液滴は撥水性表面を上昇していった。これらの「下降」、「停止」、「上昇」を3つの挙動モードとして、それぞれの境界の風速を調べた。この境界風速は、撥水表面の種類、傾斜角、水滴重量により異なった。これらのモードのうち下降についてはモデル化が出来たが、上昇は水滴の時間変化が大きいとモデル化が困難で、更なる検討が必要である。

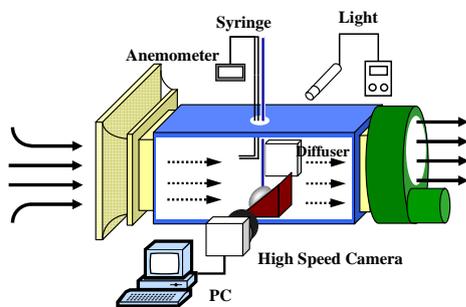


図3 作製した実験風洞の模式図

### (4) 液滴の性質の影響の検討

水とグリセリンの混合液を用いて、撥水表面での転落挙動を評価したところ、グリセリンの濃度が増加し、粘性が増大するに従い、滑り成分の寄与が小さくなり、回転成分が主

体となった。更にグリセリン濃度を上げると、液滴は等加速度運動をせず、等速で転落した。液体の粘性で転落の主要モードが変化することが明らかになり、高速液滴滑落表面の実現には、対象とする液体の性質を踏まえた設計が重要であることが判った。また、傾斜角の影響についても検討し、転落角に近づくにつれて滑り成分が小さくなることが明らかになった。

### (5) シラン表面被覆率の影響の検討

フルオロアルキルシラン (FAS17) の高度平滑コーティング表面に対して表面被覆率を変化させて転落挙動を解析した。被覆率はCVDの保持時間を変えることで制御した。その結果、被覆率の低下に伴い転落加速度は低下するが、加速度に及ぼす滑り成分と回転成分の比は変化しなかった。このことから化学的な不均一性よりも、ナノレベルの物理的粗さの方が、滑り成分の低下に寄与することが判った。

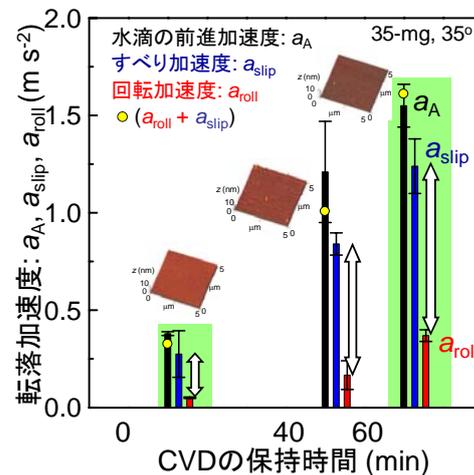


図4 表面被覆率と、転落加速度の滑り、回転成分との関係

### (6) 耐摩耗性に優れた透明超撥水膜の検討

耐久性の高い超撥水コーティングの作製を目指して検討を行い、水熱処理により得られる針状ベーマイトと、アルコキシドの分相から得られるクレータ構造を組み合わせ、フルオロアルキルシランをコーティングすることにより、これまでより機械的耐摩耗性に優れた「透明」超撥水コーティングを作製することができた。

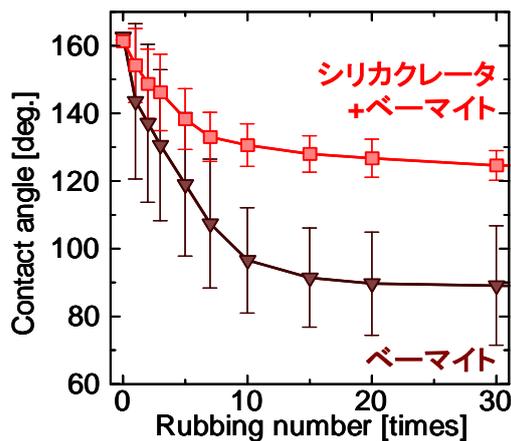


図5 作製した超撥水コーティング（赤字）の耐摩耗性試験結果

#### (7) 微小液滴を用いた転落と蒸発の検討

これまでより分子構造の長いフルオロアルキルシラン（FAS21）を用いて高度平滑コーティングを作製し、そこでの水滴の転落と蒸発について調べた。その結果、転落挙動に対する表面内でのナノレベルの不均一性の影響はFAS17とほぼ同様であった。蒸発時の接触角の変化は、単位時間当たりの変化量が大きいpLレベルの水滴の場合、転落挙動同様に、ナノレベルの不均一性の影響を顕著に受けることが判った。このことから、pLレベルの微小液滴の蒸発挙動を調べることで、動的撥水性（転落加速度）の大きさの選別が可能であることが示唆された。このことから微小液滴の研究を更に展開したところ、イオン液体とFAS3表面での接触角の液滴サイズ依存性から、これまでの線張力の評価値には静水圧が影響している可能性が高いことが明らかになった。

#### 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 8 件）

①T. Yanagisawa, A. Nakajima, Y. Kameshima, M. Sakai, K. Okada, “Preparation and Abrasion Resistance of Transparent Super-hydrophobic Coating by Combining Crater-like Silica Films with Acicular Boehmite Powder”, *Mater. Sci. Eng. B*, in press. 査読有

②S. Suzuki, A. Nakajima, Y. Sakurada, M. Sakai, N. Yoshida, A. Hashimoto, Y. Kameshima, K. Okada, “Mass Dependence of Slipping/Rolling Ratio in Sliding Acceleration of Water Droplets on a Smooth

Fluoroalkylsilane Coating”, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* (色材協会誌), 82[1], 3-8 (2009) 査読有

③中島章:「撥水性固体表面の科学と技術」表面技術、60[1], 2-8 (2009) 査読有

④Y. Sakurada, S. Suzuki, M. Sakai, A. Nakajima, Y. Kameshima, K. Okada, “Effect of Liquid Viscosity on the Internal Fluidity of a Droplet Sliding on a Fluoroalkylsilane Coating”, *Chem. Lett.* 37[7], 688-689 (2008) 査読有

⑤A. Hashimoto, M. Sakai, N. Yoshida, S. Suzuki, Y. Kameshima, A. Nakajima, “Direct Measurement of the Motion of Water Droplets on a Hydrophobic Self-assembled Monolayer Surface under Airflow” *J. Surf. Finishing Soc. Jpn.* (表面技術) 59[12], 907-912 (2008) 査読有

⑥S. Suzuki, A. Nakajima, M. Sakai, A. Hashimoto, N. Yoshida, Y. Kameshima, K. Okada, “Rolling and Slipping Motion of a Water Droplet Sandwiched between Two Parallel Plates Coated with Fluoroalkylsilanes”, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 3414-3420 (2008) 査読有

⑦中島章:「高速水滴転落性を有する撥水表面の設計とその機能」塗装工学、43[1], 4-10 (2008) 査読無

⑧中島章:「撥水性・親水性」無機マテリアル学会誌、15, 441-445 (2008) 査読有

〔学会発表〕（計 15 件）

①古田勤、中島章、磯部敏宏、酒井宗寿、亀島欣一、岡田清「平滑撥水コーティング上での水滴の転落と蒸発」第1回資源、環境対応セラミックス材料/技術研究討論会 2009. 3. 16 東京理科大学

②中島章、桜田雄、鈴木俊介、酒井宗寿、亀島欣一、岡田清「撥水性固体表面を転落する液滴の内部流動に及ぼす液体粘度と固体表面の影響」第47回セラミックス基礎科学討論会 2009. 1. 8 大阪国際会議場

③中島章「撥水性固体表面での水滴の転落挙動とその内部流動」, 日本学術会議第15回公開界面シンポジウム, 2008. 10. 29., 日本学術会議講堂

④中島章「撥水技術の現状と将来」, 表面技術協会材料機能ドライプロセス部会第76

回例会, 2008. 10. 28., 東京都中小企業振興公社

⑤桜田雄、中島章、鈴木俊介、磯部敏宏、酒井宗寿、亀島欣一、岡田清「撥水表面を転落する液滴の内部流動に及ぼす表面構造と液体粘度の影響」2008年度色材協会研究発表会, 2008. 9. 11., 名古屋市工業技術センター

⑥桜田雄、中島章、酒井宗寿、亀島欣一、岡田清「フルオロシランコーティング表面を転落する液滴の内部流動に及ぼす液滴粘度の効果」第24回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2008. 7. 24., 神奈川県箱根町ホテル花月園

⑦A. Nakajima, S. Suzuki, M. Sakai, Y. Kameshima, K. Okada “Direct Evaluation of the Sliding Motion of Water Droplets on Hydrophobic Silane Coatings”, 6<sup>th</sup> International Symposium on Contact Angle Wettability and Adhesion, 2008. 7. 14., University of Maine

⑧M. Sakai, A. Hashimoto, S. Suzuki, N. Yoshida, Y. Kameshima, A. Nakajima, “Evaluation of Flow Velocity Distribution in a Water Droplet during Sliding on Hydrophobic Surfaces by Particle Image Velocimetry”, Joint Conference of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC2) and the 1<sup>st</sup> International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface (STSII), 2008. 5. 31., OVTA (幕張)

⑨S. Suzuki, A. Nakajima, M. Sakai, Y. Sakurada, Y. Kameshima, K. Okada “Direct Evaluation of Sliding Motion of Water Droplets on Hydrophobic Silane Coatings”, Joint Conference of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC2) and the 1<sup>st</sup> International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface (STSII), 2008. 5. 31., OVTA (幕張)

⑩Y. Sakurada, A. Nakajima, M. Sakai, Y. Kameshima, K. Okada “Effect of Tilt Angle and Viscosity on the Internal Fluidity of Droplets Sliding on Hydrophobic Silane Coatings”, Joint Conference of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC2) and the 1<sup>st</sup> International Conference on Science and Technology of Solid Surface

and Interface (STSII), 2008. 5. 31., OVTA (幕張)

⑪A. Nakajima, T. Yanagisawa, M. Sakai, Y. Kameshima, K. Okada “Preparation of Transparent Super-hydrophobic Coating by Combining Crater-like Silica Film with Acicular Boehmite powder”, Joint Conference of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC2) and the 1<sup>st</sup> International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface (STSII), 2008. 5. 31., OVTA (幕張)

⑫鈴木俊介、亀島欣一、中島章、岡田清、酒井宗寿、橋本綾子、吉田直哉「撥水性固体表面に挟まれて転落する水滴の内部流動の観察」日本セラミックス協会 2008 年年会, 2008. 3. 21., 長岡技術科学大学

⑬柳澤智大、中島章、亀島欣一、岡田清「ナノファイバとクレータ構造の組み合わせによる透明超撥水コーティングの作製」日本セラミックス協会 2008 年年会, 2008. 3. 20., 長岡技術科学大学

⑭鈴木俊介、中島章、亀島欣一、岡田清、酒井宗寿、吉田直哉「撥水コーティングを施したSi基板上での水滴のすべりと回転運動」第20回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2007. 9. 12., 名古屋工業大学

⑮朝倉広子、中島章、鈴木俊介、亀島欣一、吉田直哉、酒井宗寿、橋本綾子、岡田清「表面エネルギー傾斜撥水膜上での液滴の転落挙動」第20回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2007. 9. 12., 名古屋工業大学

〔図書〕(計 1 件)

①中島 章、内田老鶴圃、固体表面の濡れ制御、(2007)、203p

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中島 章 (NAKAJIMA AKIRA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：00302795

### (2) 研究分担者

亀島 欣一 (KAMESHIMA YOSHIKAZU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：50251616

### (3) 連携研究者

なし