

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14490

研究課題名（和文）異質複合表面における動的濡れの時空間制御

研究課題名（英文）Spatiotemporal control of dynamic wetting on heterogeneous composite surfaces

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）・講師

研究者番号：40850714

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、異なる長さ、濡れ性の分子からなる単分子膜表面における動的濡れ現象を接触線における抵抗やヒステリシス発現の観点で探索した。PEG鎖の反復回数が異なるPEGシラン単分子膜表面における高速濡れ評価結果、長鎖の単分子膜表面で遅れが生じることを発見した。分子スケールの挙動がマクロスケールの濡れに与える影響の直接観察であり、親水表面における液滴の動的濡れは慣性支配であるとの従来の理解を破る新しい発見でもある。さらに、長鎖PEG分子側は非常に低い接触角ヒステリシスを示すことを発見、高速濡れで見られたような分子挙動によるエネルギー散逸が平衡状態からの接触線移動の抵抗を低減させることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液滴が固体表面上で濡れ広がる現象は身近でありながら、印刷や塗装、熱交換器など様々な産業分野において重要である。濡れを理解する基礎系であるキャピラリー濡れの中でもっとも非平衡性の高い初期の高速濡れは、これまで主に慣性、粘性、接触線摩擦間のバランスとして議論され、水のような低粘性流体の場合は慣性支配であり濡れ拡がりの時間のべき乗数は表面の濡れ性、つまり静的接触角に応じて決まると理解されてきた。本研究の成果により濡れにおける分子スケールの効果が明らかになり、実用応用で重要となる接触角ヒステリシスの理解でも同様の視点が必要であることが確認されたことから、今後濡れ分野の学理のさらなる深化が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we explored the dynamic wetting phenomena on the surface of self-assembled monolayers composed of molecules with different lengths and wettabilities from the perspective of resistance and contact angle hysteresis at the contact line. Evaluation of rapid wetting on PEG-silane monolayer surfaces with different repeat units of PEG chains revealed that a delay occurs on the surface of longer-chain PEG-silane monolayer surfaces. This represents a direct observation of the influence of molecular-scale behavior on macroscopic dynamic wetting and is a new discovery that challenges the conventional understanding that dynamic wetting of droplets on hydrophilic surfaces is inertial dominated. Furthermore, it was found that the longer-chain PEG molecules exhibit very low contact angle hysteresis, clarifying that energy dissipation due to molecular behavior, as observed in rapid wetting experiments, reduces the resistance to contact line movement from the equilibrium state.

研究分野：動的濡れ、表面界面制御

キーワード：動的濡れ 単分子膜 固-液接触線 接触角ヒステリシス 滑水

1. 研究開始当初の背景

乾いた固体表面に液体が濡れ広がる動的現象は、固-液-気の混相物理学を基盤とし豊かな学理が潜んでいるとともに、塗装やインクジェット、コーティングなど多くの産業プロセスにおける技術進展の基礎となっている。これまでの数多くの研究により、均質な固体表面における動的濡れの一般的な特性を、時間スケールや液体特性のレジーム（表面張力、粘性応力、密度による特性領域）の観点から記述し、動的濡れの学理に大きな進展を遂げてきた。一方で、自然や実用の表面は複数の化学的組成からなる異質複合表面が主であり、また様々な長さスケールの粗さがランダムに存在する。そのため動的濡れの学理が応用場面に波及するためには、表面の物理化学的異質性を考慮した固-液接触線挙動の理解が必要であり、究極的なマクロ流れの全体制御が可能になる。

2. 研究の目的

本研究では、異なる長さスケール、濡れ性の分子からなる異質複合分子膜表面における動的濡れ現象を接触線における抵抗やヒステリシス発現の観点で探索する。

3. 研究の方法

(1) シランカップリングによる単分子膜の作製と動的濡れの評価

シランはシリコン原子に 4 つの官能基がついた分子を示しており、シランが基材表面の水酸基と反応し共有結合を形成することによってシランを含む分子を基材表面に固定化可能であると共に、その分子が持つ化学的特性によって基材表面の特性を変調することが可能である。制御性の高い単分子膜作成のために液相でのシランカップリング手法を採用した。親水側の分子として PEG シラン [[3-methoxypoly(ethyleneoxy)_npropyl]trimethoxysilane、疎水側の分子としてアルキルシラン(n-decyltrimethoxysilane)を用い、それぞれの分子において結合の反復回数 n の異なる複数の分子を用いシリコン基板上に単分子膜を形成した。溶媒は無水トルエンとし、HCl によるシランの加水分解反応により各分子を基板と結合させた。図 1 はシリコン基板上に形成した PEG シラン単分子膜の濡れ性と分子の描像を現したものである。形成した各分子膜表面において分光エリプソメーターによる膜厚評価、自動接触角計による接触角ヒステリシスの評価を行った。接触角ヒステリシスは純水 10 μL を基板に滴下し、着滴 3 秒後からサンプル基板用ステージを 1°/sec の速度で連続的に傾斜させた際に、三相接触線が前進側と後退側共に 0.1mm 以上連続的に接触線を移動させたときの移動開始時点における移動方向前方側の接触角を前進角とし、移動方向後方側の接触角を後退角とした。ヒステリシスは前進角から後退角を引いた値とした。高速濡れの計測では高速度カメラを用い取得されたキャピラリー濡れの連続画像を Matlab コードで解析し固-液接触線の移動を追跡した。

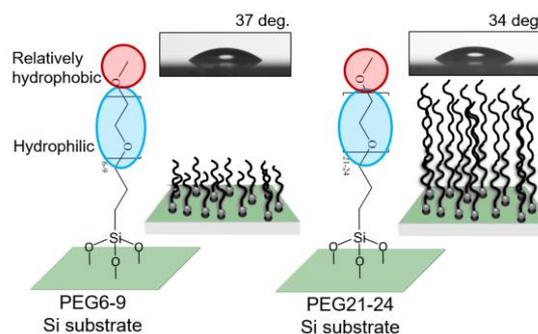


図 1 シリコン基板上 PEG シラン単分子膜における水の静的接触角と分子配列の模式図

(2) 単分子膜のパターニングによる異質複合分子膜表面の作製と動的濡れの評価

図 2 にはシランカップリングと微細加工プロセスの組み合わせによる異質単分子膜パターン表面の作製プロセスを示す。まず PEG シランの単分子膜を形成した上でレジストをスピコートし、レーザーリソグラフィにより様々な割合や長さスケールのパターンを形成する。その後、レジストをマスクにプラズマ処理を行いことで PEG シラン分子膜のマイクロパターンを得る。その後さらにアルキルシランの分子膜を形成し、残留レジストをリフトオフすることで濡れ性異質の複合分子膜パターン表面を得る。それぞれのパターン表面において原子間力顕微鏡により異質ドメインのサイズを計測し、前進と後退接触角を含む動的濡れを評価する。

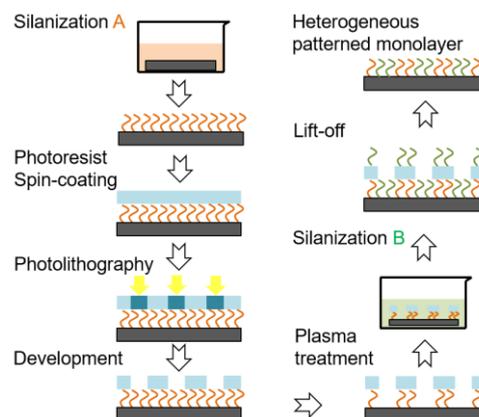


図 2 異質複合分子膜マイクロパターン表面の作製プロセス

4. 研究成果

(1) 単分子膜の膜厚・接触角ヒステリシス・動的濡れの評価結果

分子長の異なる PEG シランの単分子膜とアルキルシランの単分子膜における膜厚と接触角ヒステリシスの計測結果を図 3 に示す。どの分子も末端は疎水性を示すメチル基をもちながら、PEG シラン分子は奥側に高い親水性を示す PEG(ポリエチレングリコール)の連鎖を持っているため二つの分子は静的接触角に大きな差を示す。また、結合の数から予測される分子長に比べ PEG シラン側は実測の分子膜厚が 2-2.5nm であり、アルキルシランに比べより不秩序に配列されていることが予測可能であり、実際 pMAIRS(偏光多角入射分解分光法)による評価により検証してある。このように PEG シランの単分子膜は水分子との相互作用と分子の不秩序性というアルキルシランとは異なる特徴を持ち、図 4 に示すように高速濡れを計測した結果、PEG シランの長い分子のほうがより親水性を示しながらも濡れが遅れ(これまでの理解と逆の挙動^[1])、同時に図 3 から分かるよう滑水性が非常に良い(接触角ヒステリシスが低い)ことが分かる。このような親水滑水性は工業的にニーズの高い濡れ特性であり、凝縮や蒸発の促進、凍結遅延技術などに応用が期待できる。このように分子の観点からゼロヒステリシスのような究極の濡れ性を発現・もしくは分子動力学と実験的理解がリンクするような実験系は濡れの学理領域を一層拡張させるものとなる。一方でアルキルシラン側の単分子膜表面での高速濡れは分子長の違いに関わらず実験的誤差の範囲内で濡れ性に従う結果であった。

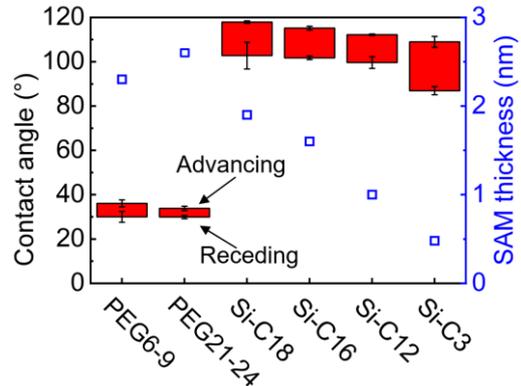


図 3 作製した単分子膜の膜厚と接触角ヒステリシス計測結果

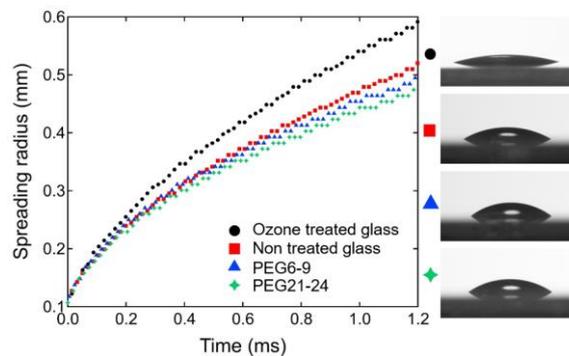


図 4 分子長の異なる PEG シラン単分子膜表面における高速濡れ計測結果

(2) 異質複合分子膜マイクロパターン表面における動的濡れ評価結果

図 2 で示したプロセスによる作製した異質複合分子膜マイクロパターンの一例を図 5 に示す。と図 5(a)の左側はレーザーリソグラフィと現像の後に観察したレジストパターンの顕微鏡像であり、右側は異質複合分子膜パターンを作製した後、濡れ性のドメインを原子間力顕微鏡により評価した結果である。このように作製した PEG シラン分子とアルキルシラン分子による濡れ性複合マイクロパターン表面(長さスケール $5\mu\text{m}$ と $50\mu\text{m}$ のパターンサイズ)における動的濡れはマトリックス側とパターン側(図 5(a)の左側に示す顕微鏡像において濃い表面をパターン側となる)それぞれの表面エネルギーの大きさによって前進と後退の片方の接触角が Cassie の法則に従う結果となり(図 5(b))、過去に報告されている理論^[2]におおむね一致する結果が得られた。しかし、パターンのサイズスケールが $1\mu\text{m}$ 未満になるパターンにおいては既存の法則に従わず、異なる分子でも検証したところ共通の現象として後退側のヒステリシスが著しく減少する結果が得られ、異質ドメインのサイズスケールにおけるヒステリシスの変調可能性を明らかにした。

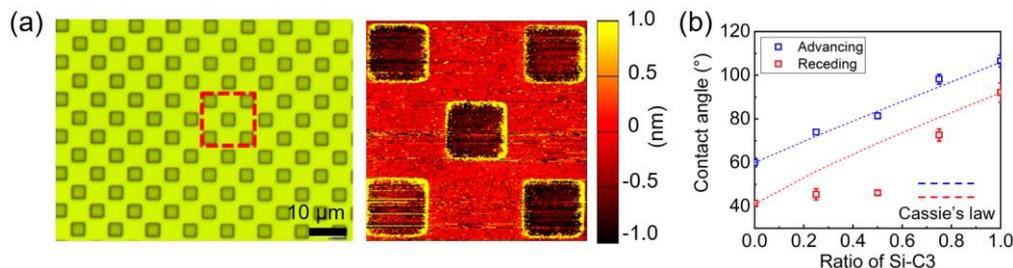


図 5 原子間力顕微鏡による異質分子ドメインの評価結果

[1] L. Courbin *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 464127 (2009).

[2] C. Priest *et al.*, PRL **99**, 026103 (2007).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 イ エリム, 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 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 バイフィ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 Jiaxing Shen, Yaerim Lee, Yuanzhe Li, Stephane Zaleski, Gustav Amberg, Junichiro Shiomi
2. 発表標題 Dynamic hysteresis of an oscillating contact line
3. 学会等名 APS-DFD 2023, Washington DC, USA
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 李 禮林, 李 遠哲, 沈 佳杏, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 PEGシラン分子における特異的濡れ広がりと滑水性
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 2023年

1. 発表者名 沈 佳杏, 李 禮林, 李 遠哲, Zaleski Stephane, Amberg Gustav, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 Experimental investigation of oscillatory wetting for modelling of contact line mobility
3. 学会等名 第60回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 リ ユアンジェ, 李 禮林, 沈 佳杏, ムテルドゥ ティモテ, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 固体表面の分子形態が液滴の動摩擦に及ぼす影響
3. 学会等名 第61回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 沈 佳杏, 李 禮林, 李 遠哲, Zaleski Stephane, Amberg Gustav, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 微細構造が振動する接触線の動的ヒステリシスに及ぼす影響
3. 学会等名 第61回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Yae-rim Lee, Yuanzhe Li, Shota Sasaki, Norizumi Matsui, and Junichiro Shiomi
2. 発表標題 Control of water slipperiness using heterogeneous self-assembled monolayer surface
3. 学会等名 4th Conference on Micro Flow and Interfacial Phenomena (MicroFIP)
4. 発表年 2024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
---------	---------