

論文審査の結果の要旨

氏名：HAN YUXUAN

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：Droplet Wettability and Impact Behavior on High-Temperature Microstructured Surfaces
(高温微細構造表面上での液滴の濡れ性と衝突挙動)

審査委員：（主査） 教授 内木場 文 男

（副査） 教授 青 木 義 男 教授 松 田 礼

疎水性、親水性などの濡れ性を自在に制御することは現段階では高度な課題である。にもかかわらず、昆虫などの生物では、体表に微細構造をもつことによって濡れ性を有効に活用している事例がある。アメンボの水上滑走、複眼の視認性確保などはこれにあたる。一方で、視点を変えると、液滴の濡れ性を制御することによって、流動抵抗の低減、あるいは、濡れ性に勾配を設ける処理を施し、液滴の自己駆動を達成することも考えられ、工業的な有効利用が期待される。

この分野においてはおよそ20年前からMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) の製造工程を利用し、シリコンウェハ上に人工的に微細構造を設け、濡れ性を積極的に利用する研究が始まった。MEMSの製造工程を用いれば、数 μm 程度の幅で数 $10\mu\text{m}$ の高さを持つ柱状構造を表面上に比較的自由に配置することが可能であり、この人工表面を用いて濡れ性と構造因子との関係を調べる研究が進んだ。親水性表面に微細構造を形成することによって、液滴との接触角が増大して、疎水性表面、超疎水表面を得ることができ、このことは、理論的にはWenzel, Cassie-Baxterそれぞれのモデルを用いて説明がつけられる。一方で、濡れ性は表面の温度によって大きな影響を受ける。温度変化を伴う微細構造表面上の濡れ性を理解することができれば、その延長で、積極的に微細構造表面の温度変化を利用して、濡れ性を制御することも可能になる。そのためには、微細構造表面上で温度が及ぼす影響を系統的に調べることが必要になる。しかしながら、微細構造表面の液滴の濡れ性を表面温度との関係で系統的に調べた事例は見当たらない。

本論文の申請者は、MEMS工程を利用し、シリコンウェハの表面に $10\mu\text{m}$ 以下の幅で $10\mu\text{m}$ 以上の高さを持つ角柱、円柱のマイクロピラーを様々な間隔で形成し、この形成した人工微細構造表面を用いて微細構造表面上の濡れ性の温度変化を調べた。シリコンウェハの温度を変化させつつ、液滴の接触角を測定し、濡れ性を微細構造と温度の間で系統的に評価した。また、温度を変化させた微細構造表面に液滴を衝突させ、液滴の反発状態の変化から臨界温度であるリバウンド温度を測定し、動的濡れ性の評価をあわせて実施した。以上の研究から、静的な濡れ性、動的な濡れ性をとおして温度によって濡れ性が変化することが示された。本論文はこれらをまとめたものである。本論文は全6章から構成されており、以降に各章の概要を述べる。

第一章では、昆虫、植物などの生体表面にある微細立体構造が、自然界での順応に活用されている事例を示し、アメンボの超疎水性による水上滑走などを説明した。仮に、親水性、疎水性、超疎水性などの濡れ性が積極的に制御できるようになれば、様々な工業的な応用が期待されることを示した。申請者は、また、微細構造表面と液滴の濡れ性を扱った先行論文をまとめ、この論文の主題である濡れ性と微細構造表面の関係を接触角によって定量的に評価する手法を解説し、また、微細構造表面上での濡れ性の解析の基礎になっているWenzel, Cassie-Baxterのモデルをあわせて説明した。一方で、微細構造表面上の濡れ性について、表面温度との関係において系統的に検討された事例が見当たらないことを示し、本研究の目的を明確にした。さらに、微細構造表面の形成方法について、MEMS工程を用いてマイクロピラーを形成する手法の説明を行った。学術的な背景と工業的な応用の可能性、また、研究を支える基礎的な理論を的確に示し、本研究の目的、有用性、独自性を明確にしたことを審査委員会が評価した。

第二章では、本研究の主題である異なる温度での濡れ性を検討するにあたって、比較的粗い表面を用いて検討を行った。幅 $10\mu\text{m}$ 程度の三角柱、四角柱、六角柱の3つの形状のものについて、高さ $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ とし、配置間隔を変化させアレイ上に配置したものを用意した。具体的には高ア

スペクトル比ドライエッチングを基本とするフォトリソグラフィによって、エッチング深さを変化させマイクロピラーを形成した。得られた、微細構造表面を顕微鏡観察用のステージに固定し、液滴を形成したのちステージ温度を変化させつつ撮影を行った。撮影した画像から前方接触角、後方接触角を導き、以上の結果から幅 $10\ \mu\text{m}$ 程度の微細構造表面上での濡れ性の温度依存性を評価した。微細構造表面上での濡れ性と温度の関係について、これまでに系統的に理解がなされなかったことを踏まえ、典型的な微細構造表面を製作し、基礎となるデータを取得したことを審査委員会が評価した。

第三章では、超疎水性が現れる程度にまで微細化するために幅 $5\ \mu\text{m}$ 程度の構造を作製し、微細構造表面における濡れ性と温度の関係を詳しく調べた。幅 $5\ \mu\text{m}$ 程度の三角柱、四角柱、六角中、円柱の4種類のマイクロピラーを同様にMEMS工程によってシリコンウェハ上に形成した。第二章と同様に接触角についてステージ温度を変化させながら測定し、微細構造表面上の濡れ性と温度との関係の特徴づけた。とくに、本実験では、水滴の濡れ挙動はマイクロピラーの形状で異なることが観察され、さらに特定の形状においては、 70°C を境に超疎水性から親水性への転移が見られた。この転移はCassie-Baxter状態からWenzel状態への濡れ転移によって説明がなされた。幅 $5\ \mu\text{m}$ 程度の微細構造表面において、超疎水性が、温度変化によって疎水性、親水性へと変化していく様子を、これまで系統的に扱った論文は見当たらず、また、申請者がその変化のメカニズムを提案したことを審査委員会が評価をした。

第四章では、表面粗さと超疎水性の関係を熱力学的メカニズムによって解析を行った。具体的にはマイクロピラーを3次元角柱にモデル化し、角柱の幅、間隔、角柱の高さを変数として計算によって接触角と自由エネルギーを導きだした。導出した計算結果は実験での測定結果を反映し、モデルがほぼ妥当であること示した。この手法は、微細構造を用いた超疎水性表面の達成、また、温度による濡れ性の状態の制御などの指針を提供する。申請者は、熱力学を用いて微細構造表面での濡れ性を温度変化という観点から解析をした。実験との整合を得ることができ、熱力学的な解析モデルを提案したことを審査委員会が評価をした。

第五章では、濡れ性において、とくに動的挙動について注目し、温度との関係を調べた。微細構造表面をステージに設置し、温度を変化させながら、液滴衝突実験を実施した。高速度カメラを用いて動画を撮影し、微細構造表面で反発した液滴の状態を観察した。液滴はある温度で、完全リバウンド状態から部分リバウンド状態、濡れ状態などに変化し、完全リバウンド状態が転移する動的液滴リバウンド温度を測定し特徴づけた。その結果、液体と接触する実際の面積と加工表面上への投影面積との比を示す固形分率が液滴のリバウンド温度の差に影響を与えることが分かった。液糸のピンチオフによって残余の液膜がピラーの表面部に現れることがリバウンド状態に影響を与えるためと解釈された。申請者は、微細構造表面上における濡れ性について、静的な濡れ性のみならず、動的濡れ性へ拡張した。動的濡れ性を示すリバウンド温度が、微細構造の形状と温度に依存することを示し、そのモデルを提案したことを審査委員会が評価した。

第六章では、まとめを行った。固体表面上の濡れ性は微細構造とともに表面温度も影響を与える。本研究は、微細構造を形成した表面において温度が濡れ性に与えるモデルを提供した。前述したように、微細構造によって濡れ性を制御し、工業的に利用する事例としては流動抵抗の低減、また積極的な利用としては、液滴の自己駆動などがあげられる。本研究では一歩進んで、表面温度の活用を付加し、より機能的な表面利用が見込まれる。エンジン内部、液体搬送、マイクロ熱交換器、マイクロ分離器などの機器において、界面に微細構造を形成し、濡れ性を積極的に制御する用途などが開ける。

以上を要約すると、これまでは液滴の濡れ性について、微細構造表面との関係が重点的に研究されてきたが、申請者がこれに温度との関係を新たに追加した。濡れ性の積極的制御の可能性が提示され、工業的な応用が広がることを審査委員会が評価した。以上のように、本論文の申請者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するのに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成31年2月21日